

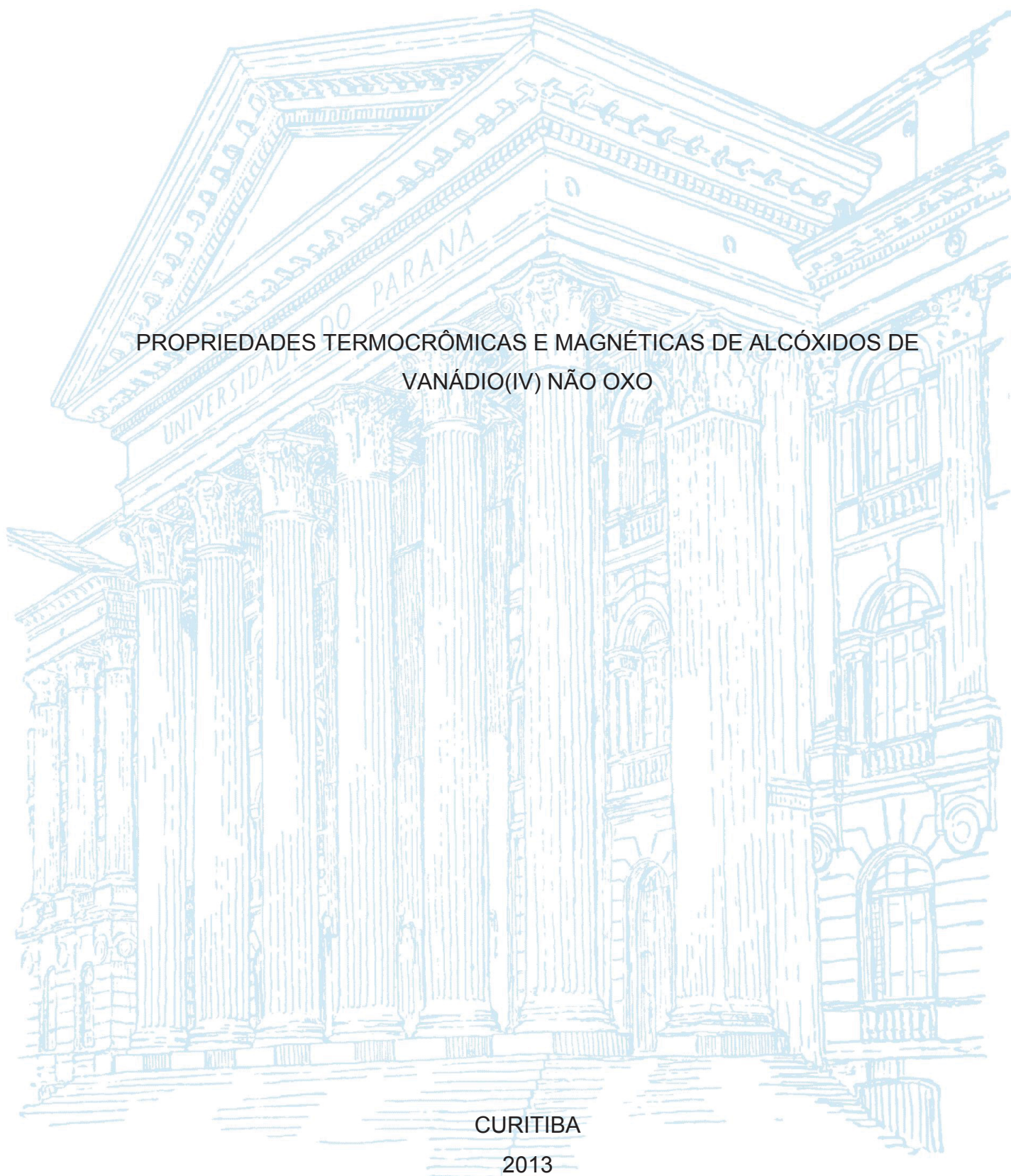
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DANILO STINGHEN

PROPRIEDADES TERMOCRÔMICAS E MAGNÉTICAS DE ALCÓXIDOS DE  
VANÁDIO(IV) NÃO OXO

CURITIBA

2013



DANILO STINGHEN

PROPRIEDADES TERMOCRÔMICAS E MAGNÉTICAS DE ALCÓXIDOS DE  
VANÁDIO(IV) NÃO OXO

Dissertação apresentada como requisito parcial  
à obtenção do título de Mestre em Química.  
Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de  
Ciências Exatas, Universidade Federal do  
Paraná

Orientação: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Jaísa Fernandes Soares

Coorientação: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Giovana Gioppo Nunes

Curitiba  
2013

S858p      Stinghen, Danilo

Propriedades termocrômicas e magnéticas de alcóxidos de vanádio  
(IV) não oxo [recurso eletrônico] / Danilo Stinghen – Curitiba, 2013.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Programa  
de Pós-Graduação em Química, setor de Ciências Exatas na  
Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Profª Drª Jaisa Fernandes Soares

Coorientadora: Profª Drª Giovana Gioppo Nunes

1. Química. 2. Vanádio. 3. Propriedade magnética. I. Universidade  
Federal do Paraná. II. Soares, Jaisa Fernandes. III. Nunes, Giovana  
Gioppo. IV. Título.

CDD 541.378

TERMO DE APROVAÇÃO


**PROPRIEDADES TERMOCRÔMICAS E MAGNÉTICAS DE ALCÓXIDOS DE  
VANÁDIO(IV) NÃO OXO**

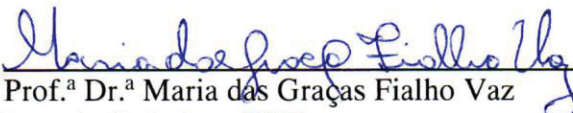
por


**DANILO STINGHEN**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de  
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,  
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientadora:

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Jaísa Fernandes Soares  
Dep. de Química – UFPR

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria das Graças Fialho Vaz  
Inst. de Química - UFF

  
Prof. Dr. Ronny Rocha Ribeiro  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 30 de outubro de 2013

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Luiz e Denize, pois sem eles a realização do mestrado não teria sido sequer idealizada. Os estímulos à continuação do aprendizado e à sede por conhecimento são os maiores valores transmitidos da minha criação.

Agradeço também à minha orientadora, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Jaísa Fernandes Soares, pelo apoio, dedicação, paciência e por sempre acreditar na minha capacidade, a despeito de todos os meus defeitos.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Giovana Gioppo Nunes, pela co-orientação e auxílio na execução deste trabalho, e também por dividir todas as histórias pelas quais passou no Departamento de Química.

Aos professores Maria das Graças Fialho Vaz e Ronny Rocha Ribeiro, por aceitarem o convite para participar da banca de defesa do meu mestrado. Também ao prof. Fábio Souza Nunes, que aceitou o convite para atuar como suplente.

Aos professores Fábio Souza Nunes e Ronny R. Ribeiro por terem participado da banca de qualificação do mestrado, com contribuições consideráveis à interpretação dos resultados.

Aos meus grandes amigos, parceiros de GRR2007, Julio Cesar da Rocha, Camila Anchau Wegermann, Gabriel Kaetan Baio Ferreira, Flávio Stresser de Araújo, Johnathan Johannes Roth e Otávio Fuganti, pelos seis (pra mais) anos de amizade e conversas de corredor e de bancada.

Aos antigos "ratos de departamento" com quem dividi muitos momentos memoráveis, Loraine Cristina do Valle Jacobs, Terezinha Salvador, Luis Fernando Lucca, Reinaldo Yoshio Morita e Gustavo Frensch.

Aos meus amigos do Grupo de Química de Modelos Funcionais da V-Nitrogenase e dos Precursores de Óxidos Metálicos: Kátia Cristina Molgero Westrup, Thaiane Gregório, Maurício Portioli Franco, Carla Krupczak, Beatriz Arruda Valença, Cristiano Egevardt, Maria Carolina Chaves, Siddhartha Om Khumar Giese, Kahoana Postal e Daniela Florencio Maluf, pelo auxílio na execução do projeto, intermináveis discussões de resultados e, principalmente, pela amizade.

Ao Prof. Dr. Ronny Rocha Ribeiro, pelo grande auxílio na interpretação e simulação dos espectros de ressonância paramagnética eletrônica, bem como pelas muitas pausas para o café no meio da tarde.



Aos Professores Davi F. Back, Eduardo L. de Sá e Victor M. Deflon, bem como à Dr<sup>a</sup> Janaina Gomes Ferreira, por todo o auxílio com a difratometria de raios X de monocristal.

Ao Dr. André Luis Rüdiger, bolsista de pós-doutorado do recém-inaugurado laboratório de DRX de monocristal da UFPR, pelas muitas conversas sobre ciência, e também pelas medidas preliminares feitas para os cristais dos sistemas descritos nessa dissertação.

Novamente ao professor Eduardo e seus ex-alunos Alexandre de Freitas e Otávio Fuganti pelos cálculos teóricos realizados com diferentes complexos do nosso grupo de pesquisa. Os resultados não são apresentados aqui, mas são instrumentais na compreensão da natureza dos compostos.

À professora Roberta Sessoli, da Università degli Studi di Firenze, pelas medidas de susceptibilidade magnética e todo o auxílio prestado que levou à elaboração e execução do projeto de mestrado.

A todos os professores do Departamento de Química, pelas contribuições à minha formação como químico.

Ao hialotécnico Paulo Andrade, por sempre atender às necessidades do laboratório com seu humor característico e prontidão.

Aos meus amigos e colegas do laboratório de Bioinorgânica e Catálise: Kelly Castro, Angela Silva, Ariana Antonangelo, Geani Ucoski, Vannia dos Santos, Ana Bacilla, Talita Malewschik, Fernando Coffacci, João Stival, Mayara Inoue, Marcelo Nunes e Raquel Fochesato.

Aos caros amigos que já passaram pelo laboratório, Franciele Cristine Pereira, Carla Gomes de Albuquerque, Rafael Block Samulewski, Alesandro Bail, Pedro Braga Groszewicz, Diego Maciel Gerônimo e Douglas Ianuch Souza.

Ao professor Marco Tadeu Grassi pelo auxílio com as determinações de metais.

Aos secretários do Programa de Pós-graduação em Química da UFPR, Marcelino Câmara e Emilene Alves da Cruz, por todo o auxílio prestado durante o curso do mestrado.

À CAPES, pelo fornecimento da bolsa de mestrado, e às outras agências de fomento (CNPq, FINEP, Fundação Araucária) pelo custeio do projeto.

Por fim, agradeço a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização do trabalho em todas as suas etapas, desde a Iniciação Científica iniciada em 2009.

## RESUMO

O interesse do nosso grupo de pesquisa na obtenção de alcóxidos de metais de transição veio inicialmente da sua aplicabilidade como precursores de óxidos metálicos com propriedades de interesse tecnológico. Mais recentemente, alcóxidos homolépticos de vanádio(IV) demonstraram propriedades termocrômicas e magnéticas intrigantes. Com o interesse de elucidar melhor estas características, procedeu-se a um trabalho intensivo de síntese de complexos homo- e heterometálicos de vanádio(IV), utilizando alcóxidos distintos como ligantes, e de caracterização dos produtos de síntese por métodos espectroscópicos (principalmente as espectroscopias de EPR, FTIR e UV-Vis), difratométricos e magnéticos. A tentativa de síntese de um alcóxido heterometálico de vanádio(IV) e sódio(I) levou à obtenção de um produto incolor, de aparência fibrosa e insolúvel em uma ampla gama de solventes orgânicos (Produto **1-VNa**). A síntese deste complexo mostrou-se reproduzível e a sua caracterização mostrou evidências de polimerização, como já observado na tentativa de síntese de alcóxidos heterometálicos de vanádio(IV) e potássio(I). Há neste trabalho a sugestão de um mecanismo não-hidrolítico de formação de grupos oxo no produto **1-VNa**. Passou-se então a tentativas de síntese de alcóxidos homometálicos de vanádio(IV), para a obtenção de complexos isoestruturais aos dímeros de fórmula  $[V_2(\mu-OR)_2(OR)_6]$ ,  $R = Pr^i$ ,  $Nep$ . A síntese empregando ciclo-hexanóxido como pré-ligante levou à formação do complexo binuclear  $[V_2(\mu-OCy)_2(OCy)_6]$  (produto **2-V**), que mostrou comportamento termocrômico em solução, advindo de um equilíbrio entre monômeros ( $[V(OCy)_4]$ ) e o dímero. Além disso, o produto **2-V** apresentou comportamento magnético distinto do relatado para os dois outros dímeros já conhecidos, apresentando troca antiferromagnética, com  $J = -4,21 \text{ cm}^{-1}$ . Já a síntese empregando o ciclo-hexilmetóxido (um pré-ligante semelhante ao empregado na síntese de **2-V**), não levou à obtenção de um único produto homoléptico, pois houve degradação parcial durante a síntese. Dois produtos foram isolados, um sólido verde (**3-V1**) de composição ainda desconhecida e um produto azul (**3-V2**) caracterizado como  $[V_5O_5(\mu-OCH_2Cy)_{10}]$ , um complexo pentanuclear cíclico de estrutura inédita na química de oxovanádio(IV). Estes produtos cristalizaram juntos a partir da mistura reacional, e não puderam ser separados por apresentarem semelhança de solubilidade e intercrescimento de cristais. As demais sínteses descritas neste trabalho empregam ligantes com grande demanda espacial. O complexo  $[V(OAd)_4]$  ( $Ad = 1\text{-adamantil}$ , Produto **4-V**) foi obtido, com sucesso, na forma de cristais azuis. Contudo, sua baixa solubilidade em solventes orgânicos impede o seu uso como precursor para a síntese de diferentes complexos heterometálicos. A síntese do complexo  $[V(OCH_2Ad)_4]_n$  (**5-V**) também foi possível, levando à obtenção de um pó microcristalino de cor marrom, que apresentou um comportamento termocrômico em solução semelhante ao observado para **2-V**. Apesar disso, as propriedades espectroscópicas de **5-V** mostraram-se diferentes daquelas apresentadas pelos outros alcóxidos homolépticos de vanádio(IV). Por sua solubilidade em solventes orgânicos, este complexo é um bom candidato a precursor de compostos heterometálicos contendo vanádio(IV) não oxo.

Palavras-chave: Vanádio(IV). Alcoxidos. Propriedades magnéticas. Termocromismo.

## ABSTRACT

The interest of our research group towards the synthesis of transition metal alkoxides stemmed initially from their possible use as precursors of metal oxides with technological applications. More recently, homoleptic vanadium(IV) alkoxides have displayed intriguing thermochromic and magnetic behaviour. In order to better understand these characteristics, we have carried out an extensive synthetic work for the preparation of homo- and heterometallic vanadium(IV) complexes, with different alkoxide molecules as ligands, and the characterisation of the reaction products by spectroscopic techniques (EPR, FTIR and UV-Vis), as well as X-ray diffractometry and magnetic susceptometry. The attempted synthesis of a heterometallic vanadium(IV) and sodium(I) alkoxide reproducibly led to the formation of a colourless product with fibrous aspect (**1-VNa**), largely insoluble in organic solvents. The characterisation of this solid has revealed evidence of polymerisation during the synthetic procedure. In the present work, we suggest a non-hydrolytic mechanism for the formation of oxo groups in **1-VNa**. We have since then moved on to the attempted synthesis of homometallic vanadium(IV) alkoxides, aiming at the preparation of isostructural analogues to previously described dimeric complexes of general formula  $[V_2(\mu-OR)_2(OR)_6]$ ,  $R = Pr^i$  and  $Nep$ . The first of such complexes was obtained employing cyclohexanoxide as a proligand, which has led to the formation of a binuclear alkoxide,  $[V_2(\mu-OCy)_2(OCy)_6]$  (**2-V**). This complex displayed solution thermochromic behaviour similar to that described for its binuclear analogues. The magnetic properties presented by **2-V** were different from those registered for the other two dimeric alkoxides, in that it presents antiferromagnetic exchange ( $J = -4.21 \text{ cm}^{-1}$ ), whereas the other alkoxides present ferromagnetic nature. Another synthesis, carried out employing cyclohexylmethoxide (a ligand similar to the one in **2-V**), has not led to the formation of a single homoleptic product, due to partial degradation of the reaction mixture. Instead, a mixture of green **3-V1** and blue **3-V2** was obtained. The former could not yet be structurally characterised, but the single crystal X-ray diffraction studies for the latter have shown it to be the pentanuclear  $[V_5O_5(\mu-OCH_2Cy)_{10}]$ , a cyclic complex with a novel structure in oxovanadium(IV) chemistry. Products **3-V1** and **3-V2** crystallized together, and could not be separated due to similar solubilities and crystal intergrowth. The remaining syntheses described in the present work were carried out employing bulky alkoxo ligands. The mononuclear complex  $[V(OAd)_4]$  (**4-V**) was successfully isolated, in the form of royal blue cubes. Regrettably, the low solubility of this product in organic solvents precludes its use as a precursor for the preparation of heterometallic complexes. The synthesis of the partially-characterised  $[V(OCH_2Ad)_4]_n$  (**5-V**) was also possible, leading to the isolation of a brown microcrystalline powder that displayed a thermochromic behaviour in solution, similar to that observed for **2-V**. Due to its high solubility in organic solvents, **5-V** may also prove a good precursor in the synthesis of heterometallic alkoxides containing non-oxo vanadium(IV).

Keywords: Vanadium(IV). Alkoxides. Magnetic properties. Thermochromism.



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Ocorrência de complexos de vanádio(IV) não oxo .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Síntese e caracterização estrutural de complexos de vanádio(IV) não oxo .....</b>	<b>3</b>
1.2.1. Compostos de coordenação contendo ligantes polidentados .....	3
1.2.2. Complexos contendo ligantes monodentados .....	5
<b>1.3. Propriedades magnéticas de complexos de vanádio(IV) não oxo .....</b>	<b>17</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>22</b>
2.1. Objetivos gerais .....	22
2.2. Objetivos específicos .....	22
<b>3. METODOLOGIA .....</b>	<b>24</b>
3.1. Condições de atmosfera inerte .....	24
3.2. Descrição da aparelhagem e técnicas experimentais .....	24
3.3. Tratamento de solventes .....	27
3.4. Reagentes .....	27
3.5. Síntese dos materiais de partida .....	29
3.6. Síntese do neopentóxido de vanádio(IV) e sódio(I) (produto 1-VNa) .....	33
3.7. Síntese do ciclo-hexanóxido de vanádio(IV) - $[V_2(\mu-OCy)_2(OCy)_6]$ (produto 2-V) .....	36
3.8. Tentativa de síntese do ciclo-hexilmetóxido de vanádio(IV) - produtos 3-V1 e 3-V2 .....	37
3.9. Síntese do 1-adamantóxido de vanádio(IV) (produto 4-V) .....	38
3.10. Tentativa de síntese do 1-adamantilmetóxido de vanádio(IV) (produto 5-V) .....	39
<b>4. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO NEOPENTÓXIDO DE VANÁDIO(IV) E SÓDIO(I): CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO 1-VNa .....</b>	<b>41</b>
4.1. Estudos de solubilidade .....	41
4.2. Análise por EPR .....	42
4.3. Análise elementar .....	44

4.4. Análise por FTIR.....	47
4.5. Considerações finais a respeito da síntese discutida nesse capítulo .....	48
5. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CICLO-HEXANÓXIDO DE VANÁDIO(IV) – [V <sub>2</sub> (μ-OCy) <sub>2</sub> (OCy) <sub>6</sub> ]: CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO 2-V .....	51
5.1. Análise elementar .....	51
5.2. Análise por difratometria de raios X de monocristal .....	52
5.3. Estudos por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica .....	55
5.4. Medidas de susceptibilidade magnética do produto 2-V.....	59
5.5. Caracterização do comportamento termocrômico em solução do produto 2-V .....	62
5.6. Considerações finais sobre a síntese descrita neste capítulo .....	66
6. TENTATIVA DE SÍNTESE DO CICLO-HEXILMETÓXIDO DE VANÁDIO(IV) - CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS 3-V1 E 3-V2 .....	68
6.1. Estudos de solubilidade dos produtos 3-V1 e 3-V2 .....	69
6.2. Estudos por FTIR .....	70
6.3. Estudos por DRX de monocristal .....	72
6.4. Estudos por ressonância paramagnética eletrônica .....	76
6.5. Considerações finais sobre a síntese discutida neste capítulo .....	80
7. SÍNTESE DO 1-ADAMANTÓXIDO DE VANÁDIO(IV) – CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO 4-V .....	82
7.1. Análise elementar .....	83
7.2. Análise por FTIR.....	84
7.3. Estudos por EPR.....	85
7.4. Estudos por DRX de monocristal .....	88
7.5. Considerações finais a respeito da síntese discutida neste capítulo .....	89
8. TENTATIVA DE SÍNTESE DO 1-ADAMANTILMETÓXIDO DE VANÁDIO(IV) – CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO 5-V .....	92
8.1. Estudos de solubilidade.....	93
8.2. Análise elementar .....	93
8.3. Estudos por FTIR .....	94
8.4. Caracterização do comportamento termocrômico do produto 5-V .....	95
8.5. Estudos por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica .....	97
8.6. Considerações finais a respeito da síntese discutida neste capítulo ....	100
9. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS .....	101

<b>10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>104</b>
<b>11. ANEXOS .....</b>	<b>112</b>
<b>11.1. Glossário de termos do magnetismo molecular .....</b>	<b>112</b>
<b>11.2 Dados cristalográficos completos para <math>[V_2(\mu\text{-OCy})_2(\text{OCy})_6]</math> (produto 2-V)</b>	
<b>.....</b>	<b>119</b>
<b>11.2. Dados cristalográficos complementares para <math>[V_5O_5(\mu\text{-OCH}_2\text{Cy})_{10}]</math></b>	
<b>(produto 3-V2).....</b>	<b>124</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação ORTEP da estrutura molecular do análogo heterobimetálico da amavadina. <sup>5</sup> Os elipsoides térmicos estão representados com 30% de probabilidade. ....	2
Figura 2 – Representação da coordenação do ligante taci a metais duros, <sup>6</sup> com a forma dipolar (esquerda) e zwitteriônica (direita) do ligante. ....	3
Figura 3 – Diagrama de elipsoides da estrutura molecular do complexo $[V(taci)_2]^{2-}$ . <sup>6</sup> Os elipsoides térmicos foram representados com 30% de probabilidade de deslocamento. ....	4
Figura 4 – Representação ORTEP de elipsoides da estrutura molecular de $[V(P2S4)]$ . <sup>9</sup> Os elipsoides térmicos estão representados com 35% de probabilidade de deslocamento. ....	5
Figura 5 – Diagrama de elipsoides da estrutura molecular de $[V_2(\mu-OPr)_2(OPr)_6]$ . <sup>25,26</sup> Os elipsoides térmicos estão representados com 50% de probabilidade. ....	7
Figura 6 – Representação do equilíbrio de dimerização responsável pelo comportamento termocrômico observado no tetraisopropóxido de vanádio em solução. ....	8
Figura 7 – Diagrama de elipsoides da estrutura molecular do complexo $[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$ . <sup>27</sup> Os elipsoides térmicos estão representados com 50% de probabilidade. ....	9
Figura 8 - Comportamento termocrômico dos dímeros de vanádio(IV) em solução. <sup>27</sup> (a) Solução do $[V_2(\mu-OPr)_2(OPr)_6]$ nas temperaturas de 310, 260 e 220 K, respectivamente. (b) Solução de $[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$ nas temperaturas de 290, 260 e 240 K, respectivamente. ....	9
Figura 9 – Espectros eletrônicos registrados para soluções de $[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$ em tolueno em diferentes temperaturas. <sup>27</sup> ....	10
Figura 10 – Espectro de ressonância paramagnética eletrônica registrado para $[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$ em solução com tolueno congelada rapidamente a 77 K. Acima do espectro experimental (linha preta inferior) são apresentados os espectros simulados para cada uma das espécies tripleto distintas. A linha vermelha corresponde ao espectro simulado considerando-se as contribuições de ambos os subespectros das espécies 1 e 2. <sup>27</sup> ....	11
Figura 11 – Estrutura molecular do complexo $[V(Obu^t)_4]$ , <sup>30</sup> calculada a partir de dados de difração de elétrons em fase gasosa. ....	13
Figura 12 – Diagrama de elipsoides da estrutura molecular de $[Li(thf)_2(\mu-ONep)_2V(ONep)_3] \cdot HONep$ . <sup>32</sup> Os elipsoides estão representados com 50% de probabilidade. ....	15
Figura 13 – Diagrama de elipsoides da estrutura molecular do complexo $[Fe_2(\mu-OPr)_2V(OPr)_2(HOPr)_2]$ . <sup>33</sup> Os elipsoides térmicos estão representados com 25% de probabilidade. ....	15
Figura 14 – Diagrama de elipsoides da estrutura molecular do polímero de coordenação $[K_2(VO)_2(OPr)_6(HOPr)_2]_n$ . <sup>34</sup> Os elipsoides estão representados com 50% de probabilidade. ....	16
Figura 15 – Representação da estrutura do ânion $[VCl_5]^-$ e de seus orbitais moleculares de fronteira (todos de caráter predominante do metal). Para comparação, apresenta-se também um diagrama de desdobramento dos orbitais d em campo $D_{3h}$ . ....	20
Figura 16 – Representação dos álcoois empregados nas sínteses de novos alcóxidos no presente trabalho. ....	22
Figura 17 – Aparelhagem experimental montada para a síntese de alcóxidos de vanádio pelo método de Haaland. <sup>30</sup> ....	32
Figura 18 – Espectros de EPR registrados para o produto <b>1-VNa</b> no estado sólido, à temperatura ambiente (esquerda) e a 77 K (direita). ....	42
Figura 19 – Representação da orientação relativa dos ligantes oxo em unidades binucleares de vanádio(IV). A denominação “ortogonal” refere-se à orientação de cada vanadila em relação ao plano que contém os dois centros metálicos e os átomos de oxigênio das pontes $\mu_2-OR$ (R = H ou alquila). <sup>44</sup> ....	43

Figura 20 – Representação de um possível mecanismo de formação de ligantes oxo. <sup>70</sup> .....	45
Figura 21 – Sobreposição dos espectros de <b>1-VNa</b> e dos reagentes empregados na síntese. As bandas marcadas com asteriscos são de absorções do Nujol.....	47
Figura 22 – Diagrama de elipsoides da estrutura molecular de <b>2-V</b> . Os elipsoides térmicos foram representados com 50% de probabilidade de deslocamento. <sup>27</sup> .....	52
Figura 23 – Representação de como a relação entre os maiores ângulos de ligação em torno de um centro metálico determina o valor do parâmetro $\tau$ . .....	55
Figura 24 – Espectro de EPR registrado para os cristais pulverizados de <b>2-V</b> a 77 K. ....	57
Figura 25 – Espectros de EPR registrado para uma solução do produto <b>2-V</b> em tolueno (10 mmol L <sup>-1</sup> ), em diversas temperaturas. ....	57
Figura 26 – Gráficos de $\chi$ vs T (pontos pretos) e $\chi T$ vs T (pontos azuis) para o produto <b>2-V</b> . A linha vermelha foi obtida por simulação da curva de $\chi$ vs T pelo uso da Equação 5.....	60
Figura 27 – Mudança de cor nas soluções de <b>2-V</b> em hexano, nas temperaturas de 300 K (azul), 250 K (verde) e 230 K (amarelo). ....	63
Figura 28 – Espectros eletrônicos registrados para <b>2-V</b> dissolvido em hexano (11,7 mmol L <sup>-1</sup> ). As setas indicam o sentido da mudança nas absorvâncias com a redução da temperatura da solução. ....	63
Figura 29 – Gráfico de $\ln K_{eq}$ versus $1/T$ para o equilíbrio de dimerização de <b>2-V</b> em solução. ....	65
Figura 30 – Espectros de absorção na região do infravermelho para os produtos <b>3-V1</b> e <b>3-V2</b> .....	70
Figura 31 – Diagrama de elipsoides da estrutura molecular de <b>3-V2</b> . Os elipsoides térmicos estão representados com 50% de probabilidade de deslocamento. ....	72
Figura 32 – Representação do ambiente de coordenação dos centros de vanádio(IV) em uma das moléculas do produto <b>3-V2</b> . ....	74
Figura 33 – Representação da estrutura de anéis V <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em uma das moléculas do produto <b>3-V2</b> .....	76
Figura 34 – Espectro de EPR registrado para os produtos <b>3-V1</b> e <b>3-V2</b> no estado sólido a 77 K. ....	77
Figura 35 – Espectros de EPR registrados para os produtos <b>3-V1</b> e <b>3-V2</b> em solução com tolueno. O espectro acima corresponde ao perfil à temperatura ambiente, enquanto a figura abaixo corresponde ao espectro da solução congelada a 77 K. No canto superior direito do espectro a 77 K é apresentada a ampliação da região de 1000 a 2200 G. ....	78
Figura 36 – Sobreposição dos espectros de <b>3-V1</b> e <b>3-V2</b> registrados tanto no estado sólido quanto em solução (a 77 K). No canto superior esquerdo encontra-se a ampliação da região entre 1000 e 2200 G. ....	80
Figura 37 – Espectro de FTIR registrado para <b>4-V</b> em emulsão com Nujol. As bandas do nujol estão marcadas com asteriscos.....	84
Figura 38 – Estrutura do 1-adamantanol, determinada por difratometria de raios X nos cristais incolores isolados juntamente com os cristais azuis do produto <b>4-V</b> . ....	85
Figura 39 – Espectro de ressonância paramagnética eletrônica registrado para cristais pulverizados de <b>4-V</b> . ....	86
Figura 40 – Espectros de EPR registrados para a solução de síntese de <b>4-V</b> , à temperatura ambiente (esquerda) e a 77 K (direita). ....	87
Figura 41 – Representação de bolas e bastões da estrutura molecular do produto <b>4-V</b> . ....	89
Figura 42 – Espectro de absorção na região do infravermelho registrado para o produto <b>5-V</b> , em emulsão com Nujol. As bandas do óleo estão marcadas com asteriscos. ....	94
Figura 43 – Espectros eletrônicos de <b>5-V</b> em solução de tolueno (5 mmol L <sup>-1</sup> assumindo uma formulação binuclear para o sólido). ....	96
Figura 44 – Espectro de EPR registrado para <b>5-V</b> no estado sólido, a 77 K.....	97



Figura 45 – Espectro de EPR registrado para a solução de **5-V** em hexano, na concentração de 5 mmol L<sup>-1</sup> (assumindo uma formulação binuclear para o complexo). O espectro foi registrado à temperatura ambiente..... 97

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Nuclearidade média calculada para alcóxidos de vanádio(IV) em solução .....	6
Tabela 2 – Parâmetros extraídos das simulações dos espectros de $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$ .....	11
Tabela 3– Preparação de alcóxidos de lítio .....	30
Tabela 4 – Resultados das preparações de tetra-alcóxidos de vanádio(IV) .....	33
Tabela 5 – Análise elementar do produto <b>1-VNa</b> .....	44
Tabela 6 – Dados de coleta e refinamento da estrutura do produto <b>2-V</b> , $[V_2(\mu\text{-OCy})_2(\text{OCy})_6]$ .....	53
Tabela 7 – Parâmetros estruturais selecionados para $[V_2(\mu\text{-OCy})_2(\text{OCy})_6]$ (Produto <b>2-V</b> ), e comparação com outros alcóxidos de vanádio(IV) .....	54
Tabela 8 – Parâmetros de EPR obtidos por simulação dos espectros de alcóxidos de vanádio(IV) ...	59
Tabela 9 – Parâmetros de melhor ajuste das curvas de susceptibilidade magnética de alcóxidos de vanádio(IV) não oxo <sup>27</sup> .....	61
Tabela 11 – Parâmetros termodinâmicos para o equilíbrio de dimerização em alcóxidos de vanádio(IV) <sup>27</sup> .....	66
Tabela 12 – Comparação entre características estruturais e propriedades termocrômicas de alcóxidos homoléticos de vanádio(IV) .....	69
Tabela 13 – Informações sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura do complexo $[V_5O_5(\mu\text{-OCH}_2\text{Cy})_{10}]$ ( <b>3-V2</b> ) .....	73
Tabela 13 – Parâmetros estruturais selecionados para $[V_5O_5(\mu\text{-OCH}_2\text{Cy})_{10}]$ (Produto <b>3-V2</b> ) .....	75
Tabela 14 – Atribuições tentativas das absorções apresentadas pelo produto <b>4-V</b> na região do infravermelho .....	85
Tabela 15 – Parâmetros de simulação dos espectros de EPR para alcóxidos mononucleares de vanádio(IV) .....	87
Tabela 16 – Atribuições tentativas das bandas de absorção no infravermelho registradas no espectro de <b>5-V</b> .....	95
Tabela 17 – Parâmetros de EPR obtidos a partir das simulações dos espectros de <b>5-V</b> .....	99

## ABREVIações E SIGLAS

Ad	- 1-Adamantil
BPT	- Bipirâmide trigonal (geometria de coordenação)
Bu <sup>t</sup>	- <i>terc</i> -Butil
Cy	- Ciclo-hexil
DFT	- Teoria do funcional de densidade (do inglês <i>Density Functional Theory</i> )
EPR	- Ressonância paramagnética eletrônica (do inglês <i>Electron Paramagnetic Resonance</i> )
FTIR	- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> )
Glyme	- 1,2-dimetoxietano
HOMO	- Orbital molecular preenchido de maior energia (do inglês <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> )
LUMO	- Orbital molecular não-preenchido de menor energia (do inglês <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> )
CH <sub>2</sub> Ad	- 1-Adamantilmetil
CH <sub>2</sub> Cy	- Ciclo-hexilmetil
INDO/S	- Do inglês <i>Intermediate Neglect of Differential Overlap</i>
Nep	- Neopentil
PBQ	- Pirâmide de base quadrada (geometria de coordenação)
Pe <sup>t</sup>	- <i>terc</i> -Pentil
Pr <sup>i</sup>	- Isopropil
SMM	- Magneto unimolecular (do inglês, <i>Single-Molecule Magnet</i> )
SOMO	- Orbital molecular semipreenchido (do inglês, <i>Semi-Occupied Molecular Orbital</i> )
SQUID	- Dispositivo supercondutor de interferência quântica (do inglês <i>Superconductive Quantum Interference Device</i> )
TD-DFT	- Do inglês, <i>Time-dependant Density Functional Theory</i>
THF	- Tetra-hidrofurano
UV-Vis	- Espectroscopia eletrônica na região do UV-Visível

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Ocorrência de complexos de vanádio(IV) não oxo

Complexos de vanádio(IV) ou (V) com ligantes oxo, tanto em modo de coordenação terminal quanto em ponte, são amplamente descritos na literatura.<sup>1</sup> Por sua vez, análogos que não contenham esse ligante são muito menos comuns, principalmente porque, neles, o metal apresenta alta susceptibilidade a reações de hidrólise e/ou oxidação. Esta característica só permite a manipulação destes complexos em condições estritas de ausência de água e oxigênio molecular, ou com na presença de quelantes capazes de estabilizar o centro metálico em estados de oxidação tão altos sem favorecer a coordenação de grupos oxo gerados por processos hidrolíticos.

Um dos sistemas biológicos contendo vanádio não oxo mais citado na literatura é o da amavadina, um complexo no qual o metal se encontra em estado de oxidação alto (+IV), coordenado ao ligante polidentado *N,O*-doador  $H_3hidpa$  (ácido *S,S*-2,2'-hidroxiiminodipropiônico). Este quelante é capaz ligar-se ao vanádio com maior afinidade do que a qualquer outro metal.<sup>2</sup> Apesar das investigações iniciais sugerirem a presença do grupo oxovanádio na amavadina,<sup>3</sup> mais tarde comprovou-se a natureza não oxo do centro metálico. Armstrong e colaboradores, valendo-se do fato de que o vanádio da amavadina pode ser reversivelmente oxidado a vanádio(V), sintetizaram e cristalizaram o complexo na sua forma oxidada. A resolução da estrutura desse análogo por difratometria de raios X mostrou um ambiente octacoordenado e não oxo, mesmo com o metal em seu estado de oxidação máximo.<sup>4</sup>

A ausência do grupo oxo na amavadina em sua forma natural (reduzida) foi confirmada com a síntese e o isolamento de um análogo binuclear heterometálico que contém, além do vanádio, também cálcio coordenado (Figura 1).<sup>5</sup> Nesse complexo, a estrutura do centro metálico é análoga à do composto oxidado, e estudos de ressonância paramagnética eletrônica em amostras de *Amanita muscaria* (uma das espécies de cogumelo que secretam e armazenam a amavadina) e nos cristais sintéticos redissolvidos mostraram que o ambiente químico do vanádio em ambos os casos é essencialmente idêntico.

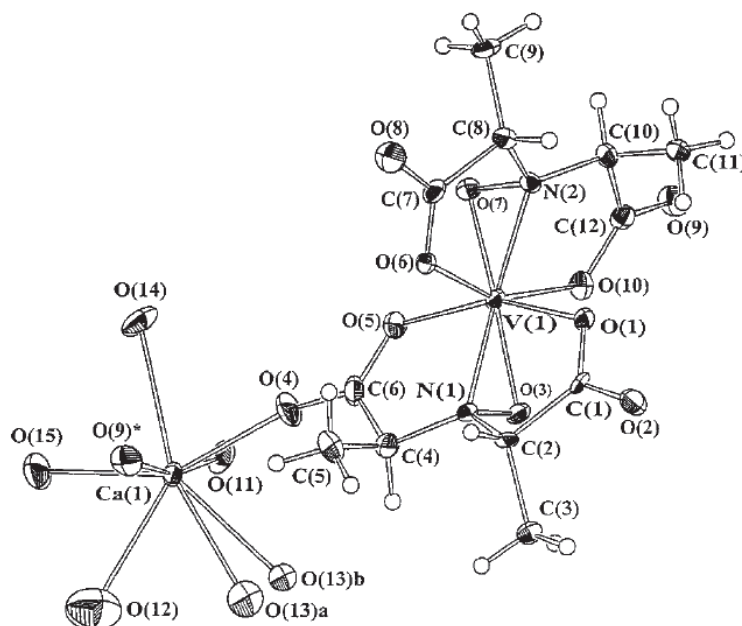


Figura 1 – Representação ORTEP da estrutura molecular do análogo heterobimetálico da amavadina.<sup>5</sup> Os elipsoides térmicos estão representados com 30% de probabilidade.

Embora a função biológica exata da amavadina ainda seja desconhecida, tanto sua grande estabilidade frente a reações de hidrólise quanto suas propriedades de oxirredução sugerem que o composto possa atuar como mediador em processos redox. Como sugerido pelo isolamento da espécie oxidada (que apresenta a mesma estrutura que a do composto em seu estado natural de oxidação), a estrutura da amavadina não muda drasticamente com a variação no estado de oxidação do centro metálico, o que facilita a ocorrência de tais processos em meio biológico.<sup>4</sup>

Além dessas propriedades redox, o fato de o vanádio(IV) na amavadina se apresentar na forma não oxo é digno de atenção. A expansão do estudo de modelos estruturais da amavadina para incluir outros complexos de metal não oxo em geometrias distintas, com maior nuclearidade e/ou em associação com outros metais pode levar a avanços significativos nos estudos estruturais, eletrônicos e de comportamento espectroscópico e magnético, entre outros, destes complexos de vanádio pouco usuais.



## 1.2. Síntese e caracterização estrutural de complexos de vanádio(IV) não oxo

### 1.2.1. Compostos de coordenação contendo ligantes polidentados

Morgenstern e colaboradores realizaram estudos dos complexos formados nas reações entre vanádio(IV) e pré-ligantes polidentados do tipo 1,3,5-triamino-1,3,5-trideoxi-*cis*-inositol (taci) e 1,3,5-trideoxy-1,3,5-tris(dimetilamino)-*cis*-inositol (tdci).<sup>6</sup> Os vários modos de coordenação do ligante taci são apresentados na Figura 2, sendo que cátions metálicos mais duros, como o vanádio(IV), coordenam-se preferencialmente aos átomos de oxigênio e são estabilizados adicionalmente pela transferência intramolecular de prótons que gera a forma zwitteriônica representada na figura.

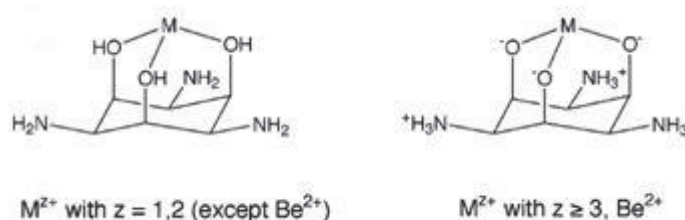


Figura 2 – Representação da coordenação do ligante taci a metais duros,<sup>6</sup> com a forma dipolar (esquerda) e zwitteriônica (direita) do ligante.

Os cátions complexos formados nas reações entre o vanádio e os ligantes taci e tdcí apresentam centros metálicos coordenados a duas moléculas de ligante em geometria octaédrica, com simetria aproximada  $D_{3d}$  (Figura 3).

Estes produtos não são susceptíveis a reações de hidrólise para formação de oxocomplexos: mesmo sendo sintetizados a partir de sulfato de vanadila e em meio aquoso, o produto da reação não apresenta ligantes oxo em sua estrutura. Pelo contrário: os produtos apresentam moléculas de água de cristalização formando ligações de hidrogênio com os átomos de oxigênio das terminações alcoxo e de contraíons sulfato, bem como com os hidrogênios das aminas protonadas. Somente meios excessivamente básicos ou ácidos são capazes de levar à formação de grupos oxo na presença destes quelantes.<sup>6</sup>

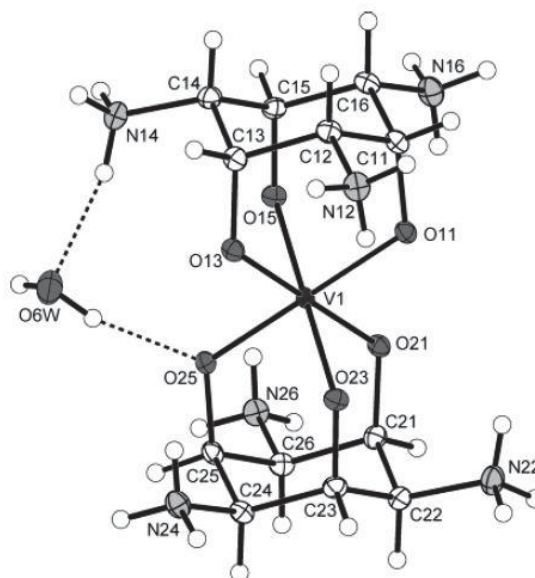


Figura 3 – Diagrama de elipsoides da estrutura molecular do complexo  $[V(taci)_2]^{2-}$ .<sup>6</sup> Os elipsoides térmicos foram representados com 30% de probabilidade de deslocamento.

Outros ligantes são capazes de estabilizar vanádio não oxo em estados de oxidação elevados. Em organismos da classe *Ascidacea*, por exemplo, após a absorção de vanádio(V) da água do mar, o metal é reduzido a vanádio(III) e armazenado em altas concentrações nos vacúolos das células sanguíneas do animal.<sup>7</sup> Embora o mecanismo pelo qual a redução se processa ainda não tenha sido estabelecido, bioligantes sulfurados (como cisteína ou glutatona) são agentes redutores em potencial para o vanádio no meio celular.<sup>8</sup>

Com base nessa possibilidade, Hsu *et al.* realizaram estudos dos produtos de reação entre oxovanádio(V) e tiolatos,<sup>9</sup> empregando ligantes *P,S*-doadores do tipo tris(benzenotiolato)fosfano (PS3). A reação entre estes compostos e  $[VO(OPr^i)_3]$  na proporção 2:1 levou à redução do metal ao estado de oxidação +IV e à dimerização do PS3, com formação de uma ligação dissulfeto. O ligante resultante foi denominado P2S4, que possui dois átomos de fósforo e quatro de enxofre como átomos doadores. Já o complexo obtido apresenta vanádio(IV) não oxo em geometria octaédrica altamente distorcida, na qual dois átomos de fósforo estão em arranjo *cis* e os tiolatos preenchem o restante da esfera de coordenação (Figura 4).

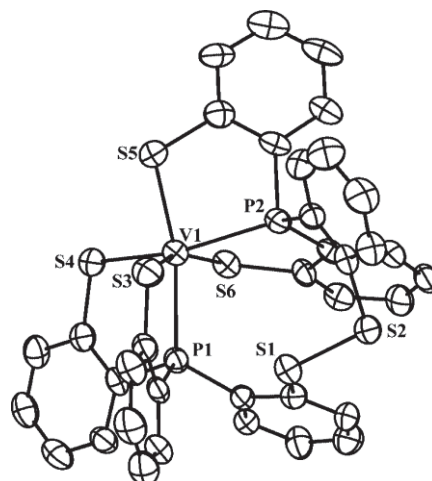


Figura 4 – Representação ORTEP de elipsoides da estrutura molecular de  $[V(P_2S_4)]$ .<sup>9</sup> Os elipsoides térmicos estão representados com 35% de probabilidade de deslocamento.

### 1.2.2. Complexos contendo ligantes monodentados

A maior parte dos estudos sobre vanádio(IV) não oxo apresentados na literatura são feitos com o uso de quelantes, ou seja, ligantes bi-, tri- ou polidentados. A denticidade e a mordida desses ligantes permitem que o sistema apresente hexa-, hepta- ou mesmo octacoordenação,<sup>3-11</sup> a despeito do pequeno raio característico do  $V^{IV}$ ,<sup>12</sup> e, através dos efeitos quelato e estéreo, dificultam as reações de hidrólise que ocorreriam com o metal em estado de oxidação tão alto.

O uso de ligantes monodentados, entretanto, permite que números de coordenação mais baixos (como 4 ou 5) sejam atingidos, embora eles sejam muito menos eficazes na proteção do centro metálico frente ao ataque por água ou oxigênio molecular. A utilização de ligantes monodentados permite também o controle do grau de agregação do metal nos complexos, ou seja, a obtenção de nuclearidades distintas em função do volume do ligante e da sua natureza química.

Dentre as classes de ligantes monodentados estudados na química de vanádio(IV) não oxo, uma das mais interessantes compreende, sem dúvida, os alcóxidos. Eles apresentam elevada afinidade por metais em alto estado de oxidação, por sua natureza doadora  $\pi$ . Além disso, eles são muito versáteis em seus modos de coordenação, podendo se encontrar na forma de ligantes terminais ou em ponte (dupla ou tripla), além de apresentarem demandas espaciais variáveis em função dos

diferentes grupos alquila ligados ao átomo doador. Somadas, estas características dos alcóxidos permitem a obtenção de uma grande diversidade de complexos, que apresentam solubilidades, nuclearidades, estabilidades e ambientes de coordenação adequados à geração de uma variedade de comportamentos eletrônicos, espectroscópicos, eletroquímicos, catalíticos, magnéticos e de reatividade interessantes.<sup>13-20</sup>

Como exemplo, Bradley e Mehta estudaram os graus de agregação molecular de diferentes alcóxidos primários, secundários e terciários de vanádio(IV) não oxo em solução.<sup>21</sup> Através de medidas ebullioscópicas para o cálculo das massas molares dos compostos contendo alcóxidos primários e do tetraisopropóxido de vanádio(IV), os autores propuseram a presença de complexos com diferentes nuclearidades (1, 2 e 3) em equilíbrio nas soluções analisadas (Tabela 1), sendo que ligantes mais volumosos (como o *tert*-butóxido e o neopentóxido) não permitem a formação de compostos com elevadas nuclearidades, enquanto ligantes pequenos como o metóxido o permitem. Embora eles não tenham apresentado evidências destes equilíbrios além dos cálculos de massa molar, foi possível traçar um paralelo entre alcóxidos homolépticos de vanádio(IV) e titânio(IV), sendo que nos últimos tais equilíbrios já haviam sido observados e caracterizados.<sup>22,23</sup> A proposta da presença de espécies oligonucleares em solução e no estado sólido para alcóxidos de vanádio(IV) foi corroborada por medidas de susceptibilidade magnética, espectroscopia eletrônica e ressonância paramagnética eletrônica.<sup>24</sup>

Tabela 1 – Nuclearidade média calculada para alcóxidos de vanádio(IV) em solução

<b>Alcóxido</b>	<b>Nuclearidade média calculada</b>
V(OMe) <sub>4</sub>	2,79
V(OEt) <sub>4</sub>	2,04
V(ONep) <sub>4</sub>	1,03
V(OPr <sup>i</sup> ) <sub>4</sub>	1,17
V(Obu <sup>t</sup> ) <sub>4</sub>	1

Mais recentemente, nosso grupo de pesquisa descreveu as propriedades do isopropóxido de vanádio(IV), [V<sub>2</sub>(μ-OPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>6</sub>], tanto em solução quanto no estado sólido.<sup>25</sup> No produto cristalino verde escuro, cada centro de vanádio apresenta geometria bipiramidal de base trigonal (BPT) distorcida (Figura 5).

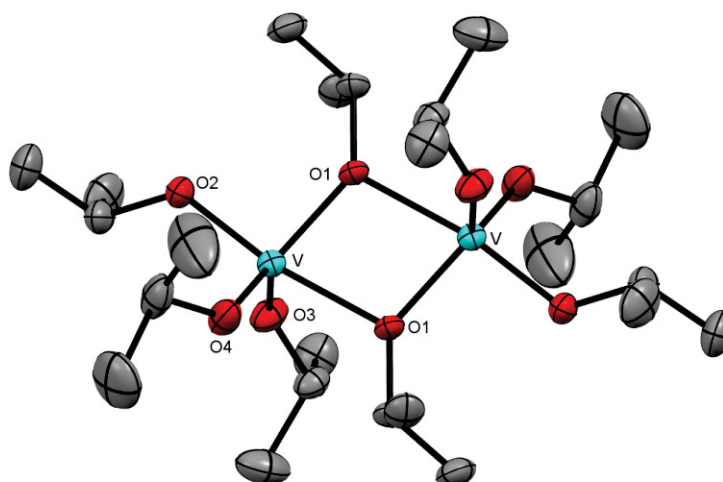


Figura 5 – Diagrama de elipsoides da estrutura molecular de  $[V_2(\mu\text{-OPr})_2(\text{OPr})_6]$ .<sup>25,26</sup> Os elipsoides térmicos estão representados com 50% de probabilidade.

Este complexo foi o primeiro alcóxido de vanádio(IV) homoléptico a ter sua estrutura determinada por difratometria de raios X de monocristal, feita primeiro por Kempe e Spannenberg em 1997, mas para cristais obtidos em rendimento de 5% como subprodutos de outra reação.<sup>26</sup> Posteriormente, nosso grupo de pesquisa refez esta análise estrutural, neste caso para o produto principal de uma rota de síntese desenvolvida em nosso laboratório, específica para a obtenção do alcóxido homoléptico.<sup>25</sup> Do ponto de vista estrutural, o tetraisopropóxido de vanádio(IV) é interessante, pois tanto a ausência do ligante oxo quanto a geometria bipiramidal trigonal para o complexo trazem à tona comportamentos espectroscópicos e magnéticos distintivos na química do vanádio(IV), que serão discutido nos capítulos seguintes desta dissertação.

O complexo  $[V_2(\mu\text{-OPr})_2(\text{OPr})_6]$  é solúvel em uma grande variedade de solventes orgânicos, produzindo soluções de cor azul celeste. A análise por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica revelou que, à temperatura ambiente, estas soluções contêm uma espécie mononuclear de vanádio(IV), provavelmente  $[V(\text{OPr})_4]$ . Contudo, com a redução na temperatura, observa-se a coexistência em solução de espécies mononucleares e binucleares. A formação destas últimas, que segundo os estudos por EPR apresentam uma estrutura muito próxima à do dímero caracterizado no estado sólido (Figura 5), é perfeitamente reversível: o aquecimento da solução leva ao desaparecimento das espécies binucleares, sem qualquer histerese neste comportamento. A formação do dímero e a sua conversão subsequente no monômero é acompanhada por uma notável



mudança na cor da solução: enquanto à temperatura ambiente a cor é azul, a redução da temperatura a torna verde e eventualmente amarela-ouro (Figura 8).<sup>25</sup>

A partir da combinação dos resultados de análises conduzidas por espectroscopias vibracional na região do infravermelho, eletrônica e de ressonância paramagnética eletrônica, foi possível propor a existência de um equilíbrio entre espécies químicas de nuclearidades diferentes que se estabelece em solução: em temperaturas altas, as espécies predominantes são do tipo  $[V(OPr^i)_4]$ , enquanto em temperaturas baixas há predominância de espécies binucleares do tipo  $[V_2(OPr^i)_8]$  (Figura 6).<sup>25</sup>

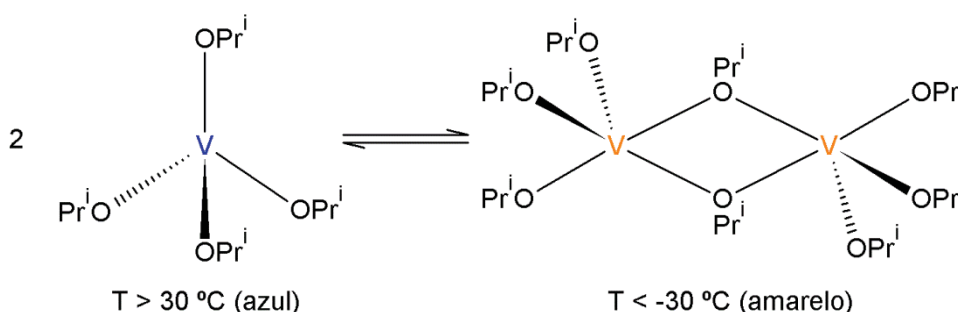


Figura 6 – Representação do equilíbrio de dimerização responsável pelo comportamento termocrômico observado no tetraisopropóxido de vanádio em solução.

Com o objetivo de investigar mais a fundo este comportamento, diversos complexos análogos ao tetraisopropóxido de vanádio(IV) foram preparados pelo nosso grupo de pesquisa. Eles foram sintetizados empregando alcóxidos com grupos R mais volumosos do que a isopropila como pré-ligantes, os quais foram escolhidos para diminuir a sensibilidade dos produtos ao ataque por  $O_2$  ou umidade e, portanto, para facilitar a sua manipulação em atmosfera inerte.

O melhor resultado das primeiras tentativas de obtenção destes análogos binucleares (no estado sólido) foi obtido pelo emprego do neopentóxido como ligante. A resistência mais alta do produto de reação ao ar foi atestada logo de início, pois o tetraneopentóxido de vanádio(IV) pôde ser sintetizado através de um método que leva à decomposição do seu análogo com isopropóxido,<sup>21</sup> além de apresentar resistência a reações de micro-hidrólise conduzidas em nosso laboratório (Westrup, K. C. M., comunicação pessoal).

A caracterização deste produto revelou que ele apresenta a mesma estrutura molecular no estado sólido que o  $[V_2(\mu-OPr^i)_2(OPr^i)_6]$  (Figura 7), além de parâmetros

estruturais muito próximos<sup>27</sup> e de um comportamento termocrômico também semelhante (Figura 8), embora as cores e temperaturas de transição sejam ligeiramente distintas para os dois alcóxidos. Apesar destas similaridades, o comportamento espectral do produto contendo neopentóxido na região do visível revelou diferenças em relação aos espectros do tetraisopropóxido de vanádio (Figura 9), como por exemplo uma absorvidade molar significativamente mais alta para a espécie química responsável pela banda de absorção em 480 nm, que é a banda que aumenta de intensidade com a diminuição da temperatura ( $\epsilon = 40$  e  $93 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para  $R = \text{Pri}$  e  $\text{Nep}$ , respectivamente).<sup>27</sup>

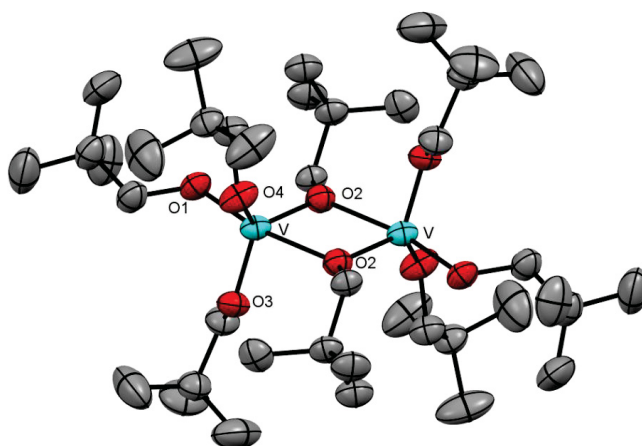


Figura 7 – Diagrama de elipsoides da estrutura molecular do complexo  $[\text{V}_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$ .<sup>27</sup> Os elipsoides térmicos estão representados com 50% de probabilidade.

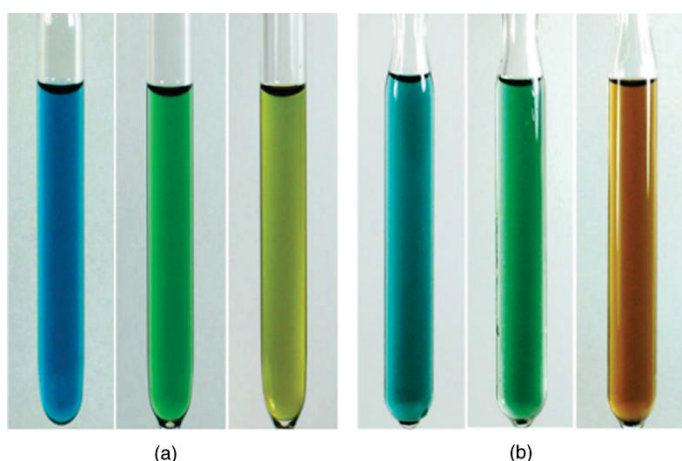


Figura 8 - Comportamento termocrômico dos dímeros de vanádio(IV) em solução.<sup>27</sup> (a) Solução do  $[\text{V}_2(\mu\text{-OPri})_2(\text{OPri})_6]$  nas temperaturas de 310, 260 e 220 K, respectivamente. (b) Solução de  $[\text{V}_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$  nas temperaturas de 290, 260 e 240 K, respectivamente.

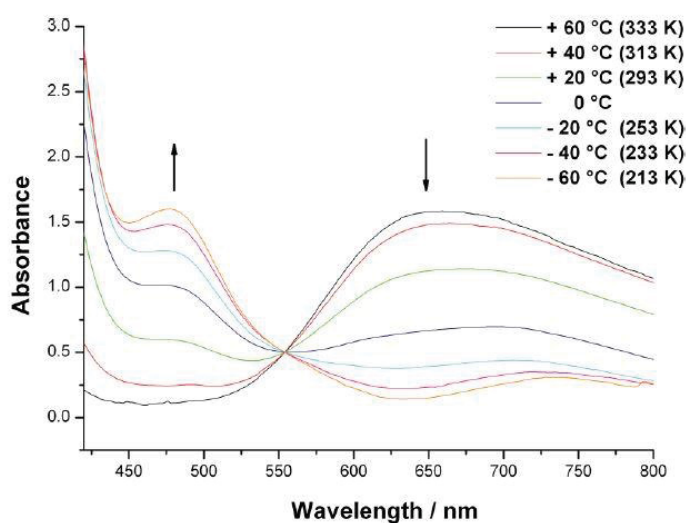


Figura 9 – Espectros eletrônicos registrados para soluções de  $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$  em tolueno em diferentes temperaturas.<sup>27</sup>

Além disso, para o caso dos espectros eletrônicos do  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ , em temperaturas abaixo de 0 °C não se observa absorções na região de baixa energia (700 a 800 nm), enquanto para o neopentóxido de vanádio(IV) é registrada uma banda alargada (mas claramente visível), centrada em aproximadamente 725 nm (Figura 9).<sup>25</sup> Isto sugere que a(s) espécie(s) predominante(s) em temperaturas baixas nas soluções do neopentóxido de vanádio(IV) seja(m) estrutural e eletronicamente diferente(s) daquelas presentes nas soluções de  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$  em condições experimentais semelhantes.

O comportamento distinto do complexo contendo neopentóxido se observa também na espectroscopia de EPR (Figura 10).<sup>27</sup> Espectros do  $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$  registrados em solução congelada revelam a presença de dois subespectros, ambos provavelmente gerados por moléculas com spin total (S) igual a 1. Uma destas espécies tripleto (espécie 1 na Figura 10) tem análogo próximo no espectro do  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ , enquanto a segunda (espécie 2) é detectada apenas na solução do neopentóxido de vanádio(IV) congelada rapidamente.

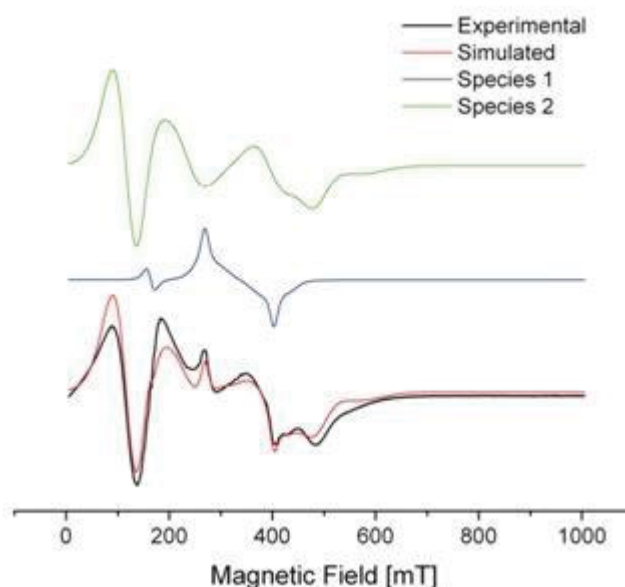


Figura 10 – Espectro de ressonância paramagnética eletrônica registrado para  $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$  em solução com tolueno congelada rapidamente a 77 K. Acima do espectro experimental (linha preta inferior) são apresentados os espectros simulados para cada uma das espécies tripleto distintas. A linha vermelha corresponde ao espectro simulado considerando-se as contribuições de ambos os subespectros das espécies 1 e 2.<sup>27</sup>

Na Tabela 2 se encontram os valores dos parâmetros de EPR calculados por simulação dos espectros (estado sólido e solução congelada) do neopentóxido de vanádio(IV). A comparação destes valores dá suporte à hipótese de que ambas as espécies formadas durante o resfriamento rápido das soluções de  $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$  (subespectros das espécies 1 e 2 na Figura 10) sejam binucleares. A espécie 1 apresenta parâmetros muito similares àqueles simulados para o complexo no estado sólido, e a distância entre os centros metálicos calculada a partir do parâmetro de desdobramento de campo zero,  $D$ , corresponde à distância internuclear obtida pela análise cristalográfica. Já o espectro da espécie 2 pode corresponder a uma espécie binuclear de vanádio(IV) que possua uma distância entre centros metálicos menor ou a uma molécula que apresente interação de troca magnética anisotrópica.<sup>27</sup>

Tabela 2 – Parâmetros extraídos das simulações dos espectros de  $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$

	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$g_{iso}$	$ D  \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$ E  \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
<b><math>[V_2(\text{ONep})_6]</math> sólido</b>	1,9788	1,9797	1,9307	1,9631	0,0692	0,0142
<b>Espécie 1</b>	1,9740	1,9536	1,9335	1,9537	0,0772	0,0140
<b>Espécie 2</b>					0,2048	0,0247

Adicionalmente, e também de forma diferente da observada para o tetraisopropóxido, os resultados de cálculos teóricos realizados para o tetraneopentóxido de vanádio empregando TD-DFT e métodos semiempíricos (INDO/S) não foram compatíveis com um modelo simples de equilíbrio mono-binuclear responsável pelo comportamento termocrômico deste complexo em solução.<sup>28</sup> Neste caso, os espectros eletrônicos e vibracionais calculados para a espécie dimérica não apresentaram uma boa correspondência com os observados experimentalmente, o que sugeriu a possibilidade de que, nas soluções do neopentóxido, pudessem existir espécies de nuclearidade maior do que a dos dímeros. Neste sentido, a obtenção de complexos análogos ao tetraneopentóxido, com ligantes semelhantes tanto estrutural quanto eletronicamente, poderia trazer à luz novas evidências da formação de oligômeros nas soluções de  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ . Esta necessidade foi uma das motivações para o presente trabalho.

A caracterização dos alcóxidos homolépticos de vanádio(IV) não se restringe aos dois complexos binucleares descritos acima. Em meados da década de 1990 (uma década antes da descrição das propriedades do  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ ), Haaland e colaboradores dedicaram-se à descrição da estrutura e do comportamento eletrônico de uma série de complexos homolépticos de metais de transição de alta valência.<sup>29,30</sup> Em especial, seus estudos envolvendo ligantes *tert*-butóxido em complexos de titânio, vanádio e cromo, todos tetravalentes, são dignos de nota.<sup>30</sup>

O complexo  $[V(\text{OBu}^t)_4]$  foi obtido pelos autores através de uma rota até então inédita para vanádio(IV), que utiliza precursores de acesso e manipulação mais fáceis do que o até então utilizado  $\text{VCl}_4$ . O produto desta rota sintética alternativa foi um líquido azul cobalto viscoso que pôde ser destilado a vácuo, semelhante em todos os aspectos ao  $[V(\text{OBu}^t)_4]$  descrito por Bradley.<sup>21</sup> A caracterização do líquido foi feita por espectroscopia eletrônica e difração de elétrons em fase gasosa. O complexo é mononuclear e apresenta geometria tetraédrica distorcida (Figura 11).



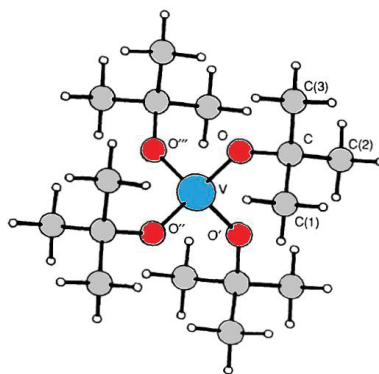


Figura 11 – Estrutura molecular do complexo  $[V(OBu^t)_4]$ ,<sup>30</sup> calculada a partir de dados de difração de elétrons em fase gasosa.

Na esfera de coordenação do vanádio(IV) a distância de ligação V–O é praticamente a mesma para as quatro ligações, enquanto há dois ângulos O–V–O distintos entre si, denominados O–V–O e O'–V–O" pelos autores. A presença destes dois ângulos diferentes diminui a simetria da espécie molecular como um todo para  $S_4$ , embora a microssimetria em torno do centro metálico seja  $D_{2d}$ . Estas considerações encontram suporte no comportamento espectroscópico registrado para o complexo.<sup>24</sup>

A caracterização estrutural completa destes três compostos (R = isopropóxido, neopentóxido e *tert*-butóxido), bem como os estudos envolvendo  $[V(OMe)_4]_n$  e  $[V(OEt)_4]_n$ <sup>31</sup> demonstram claramente que a possibilidade de obtenção de complexos que apresentam diferentes estruturas, arcabouços e nuclearidades está intimamente relacionada ao volume dos ligantes empregados. Enquanto o metóxido permite a formação de uma estrutura trinuclear (com centros metálicos hexacoordenados),<sup>31</sup> os alcóxidos superiores (etóxido, isopropóxido e neopentóxido) levam a espécies binucleares nas quais o metal é pentacoordenado.<sup>27,31</sup> Os alcóxidos terciários, no entanto, não permitem números de coordenação superiores a quatro devido à sua elevada demanda espacial, que leva à formação de complexos exclusivamente mononucleares.<sup>21,27,30</sup>

Estas propriedades estruturais dos alcóxidos de vanádio(IV) não os tornam consideravelmente versáteis como materiais de partida para a preparação de complexos heterometálicos contendo unidades  $\{V(OR)_4\}$  ou  $\{V(OR)_5\}^-$ . Nosso grupo de pesquisa já desenvolveu métodos simples e reprodutíveis para sínteses que utilizam os alcóxidos  $[V(OBu^t)_4]$  e  $[V_2(\mu-OR)_2(OR)_6]$ , R = Nep ou  $Pr^i$ , por exemplo, em combinação com complexos de lítio,<sup>32</sup> ferro<sup>33</sup> e potássio.<sup>34</sup> Em condições específicas

foi possível também obter um complexo heterometálico de vanádio(III/IV), lítio e silício,<sup>32</sup> e reações entre materiais de partida de vanádio(III) e titânio(IV) levaram à obtenção de alcóxidos heterometálicos contendo pontes oxo.<sup>35</sup> Estas preparações envolvem a mistura dos alcóxidos e/ou haletos do heterometal de interesse com os complexos de partida de vanádio em solução à temperatura ambiente, sob condições estritas de exclusão de umidade e O<sub>2</sub>.

A reação entre o complexo binuclear  $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$  e o neopentóxido de lítio, por exemplo, levou à obtenção de um composto heterobimetálico formulado como  $[\text{Li}(\text{thf})_2(\mu\text{-ONep})_2\text{V}(\text{ONep})_3]\cdot\text{HONep}$  (Figura 12).<sup>32</sup> Neste produto, observa-se a conservação da unidade estrutural  $\{\text{V}(\text{ONep})_5\}^-$  presente no complexo de partida, mas neste caso ligada em ponte à unidade diamagnética  $\{\text{Li}(\text{thf})_2\}^+$ . Esta característica torna mais fácil o estudo do comportamento tanto magnético quanto espectroscópico do vanádio(IV) não oxo no ambiente de coordenação pentacoordenado (trigonal bipiramidal distorcido) que é pouco comum para este metal. Isto é possível porque o complexo da Figura 12 apresenta apenas um centro paramagnético, mas mantém parâmetros estruturais (ângulos de ligação e geometria global) semelhantes aos do complexo binuclear. A relevância desta síntese reside no fato de que estudos magnéticos e espectroscópicos (especialmente por EPR) provaram-se desafiadores para os alcóxidos binucleares, devido à presença da interação de troca magnética entre os centros metálicos e ao baixo número de espécies isoestruturais conhecidas para comparação dos parâmetros espectroscópicos. Nas análises de propriedades magnéticas, a interação de troca funciona como um complicador na avaliação da influência da contribuição orbital sobre a susceptibilidade magnética dos complexos binucleares. Já no complexo da Figura 12 esta interação de troca não existe, o que poderá simplificar o tratamento dos dados gerados pelas medidas magnéticas.

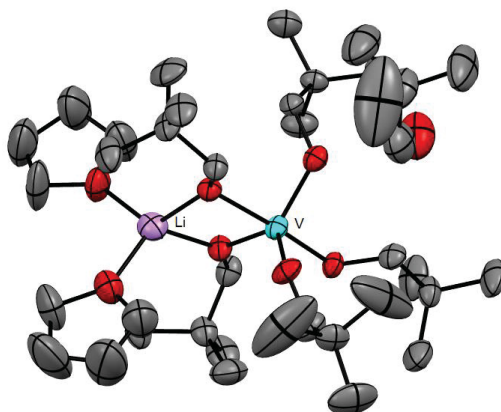


Figura 12 – Diagrama de elipsoides da estrutura molecular de  $[\text{Li}(\text{thf})_2(\mu\text{-ONep})_2\text{V}(\text{ONep})_3]\cdot\text{HONep}$ .<sup>32</sup> Os elipsoides estão representados com 50% de probabilidade.

Outro complexo heterobimetálico preparado pela primeira vez pelo nosso grupo de pesquisa contém ferro(II) e vanádio(IV) (Figura 13) e foi sintetizado a partir do tetraisopropóxido de vanádio e do complexo heteroléptico binuclear  $[\text{Fe}(\text{HOPr}^i)_4(\mu\text{-I})_2\text{FeI}_2]$ .<sup>33</sup> Neste composto, a unidade pentacoordenada contendo vanádio também se conserva, neste caso formulada como  $\{\text{V}(\text{OPr}^i)_4(\text{Pr}^i\text{OH})\}$ . O produto apresenta estrutura semelhante à do complexo representado na Figura 12, possuindo, no lugar do lítio(I), um centro de ferro(II) coordenado a dois iodetos terminais.

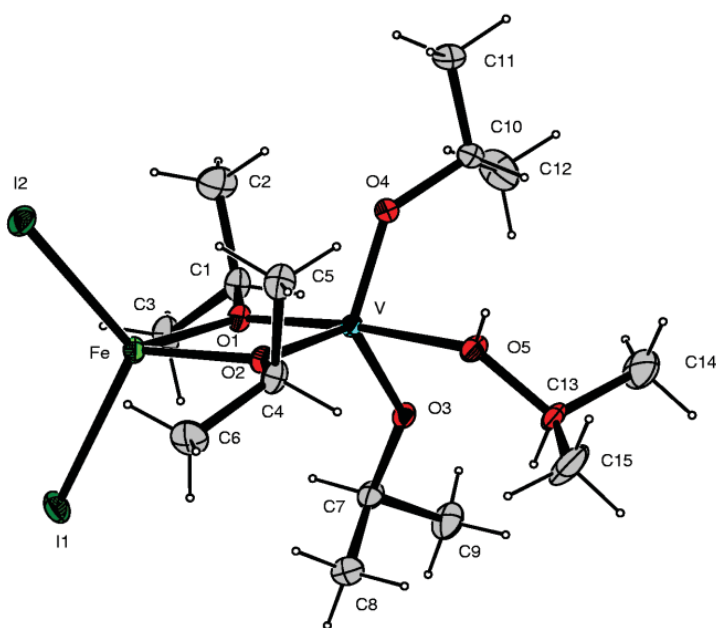


Figura 13 – Diagrama de elipsoides da estrutura molecular do complexo  $[\text{FeI}_2(\mu\text{-OPr})_2\text{V}(\text{OPr})_2(\text{HOPr})]$ .<sup>33</sup> Os elipsoides térmicos estão representados com 25% de probabilidade.

Apesar das semelhanças estruturais apresentadas pelos complexos de lítio/vanádio e ferro/vanádio mencionados acima, tanto entre si quanto em comparação com seus respectivos materiais de partida de vanádio(IV), a reação conduzida entre o alcóxido mononuclear  $[V(Obu^t)_4]$  e o  $KObu^t$  mostrou, por sua vez, que a reatividade dos sistemas químicos que envolvem vanádio(IV) não oxo e cátions de metais alcalinos nem sempre se caracteriza por metátese simples. Assim, após a alcoólise da mistura reacional que continha vanádio(IV) e potássio(I) por isopropanol, que foi realizada para facilitar a cristalização do produto pela substituição de ligantes *tert*-butóxidos por isopropóxidos, um complexo polimérico cristalino de formulação  $[K_2(VO)_2(OPr^i)_6(HOPr^i)_2]_\infty$  foi isolado (Figura 14).

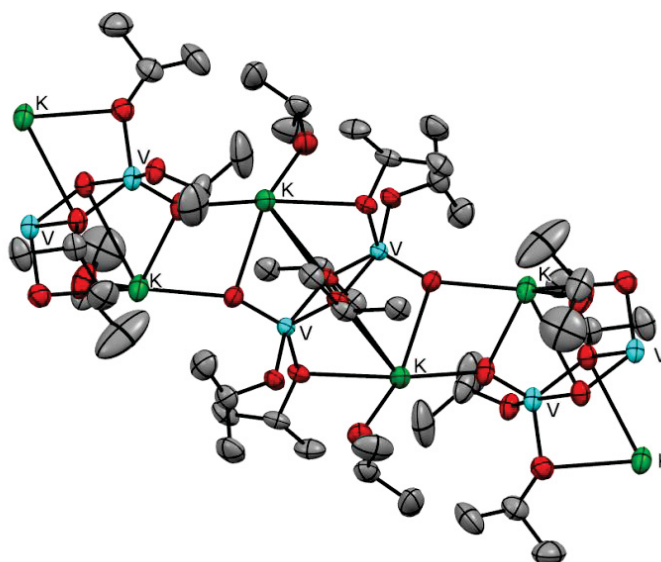
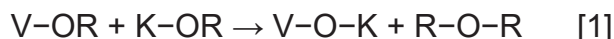


Figura 14 – Diagrama de elipsoides da estrutura molecular do polímero de coordenação  $[K_2(VO)_2(OPr^i)_6(HOPr^i)_2]_\infty$ .<sup>34</sup> Os elipsoides estão representados com 50% de probabilidade.

É interessante observar a presença de grupos oxo no polímero – os quais fazem ponte entre os centros de vanádio e os de potássio – embora tenham sido empregadas condições estritas de atmosfera inerte para a síntese. Relatos da obtenção de oxoalcóxidos a partir de precursores não oxo são comuns na literatura,<sup>36-38</sup> atribuídos a processos hidrolíticos, redox ou de eliminação. No caso da reação entre os alcóxidos de potássio e vanádio, a deficiência de elétrons dos centros metálicos pode levar a uma forte polarização das ligações C–O dos ligantes alcóxido, facilitando sua cisão através de um mecanismo  $S_N2$  intermolecular com a eliminação de moléculas de éter, de acordo com a Equação 1.<sup>34</sup> Na equação abaixo, as

representações das espécies químicas envolvidas visam apenas enfatizar as ligações formadas e rompidas, não refletindo a composição completa das espécies químicas.



Embora para o caso do complexo heterometálico de vanádio e lítio seja possível isolar o complexo não oxo representado na Figura 12, a sua elevada reatividade, mesmo quando manipulado exclusivamente na *glove-box*, mostra que mecanismos similares podem ocorrer também na presença do metal alcalino menos eletropositivo.<sup>32</sup>

Em resumo, a reatividade já observada dos alcóxidos homolépticos de vanádio(IV) com relação à síntese de complexos heterometálicos sugere que a obtenção de diferentes moléculas que apresentem a unidade básica  $\{\text{VO}_5\}^-$ , embora desafiadora, é passível de exploração. Em particular, levantamos a possibilidade de empregar este arcabouço em estruturas polinucleares, com o objetivo de estudar o comportamento magnético dos produtos.

### 1.3. Propriedades magnéticas de complexos de vanádio(IV) não oxo

A literatura apresenta diversos relatos acerca do comportamento magnético de oxocomplexos de vanádio(IV), incluindo descrições de correlações magnetoestruturais confiáveis o bastante para que a previsão do comportamento magnético possa ser feita a partir de parâmetros estruturais, e quais mudanças poderiam ser introduzidas para tentar modular este comportamento magnético.<sup>14,39-46</sup> Para compostos de vanádio(IV) não oxo, entretanto, estudos semelhantes são inexistentes, devido a todas as dificuldades associadas à síntese e à manipulação destas espécies químicas. Na realidade, não há ainda um número adequado de alcóxidos de  $\text{V}^{\text{IV}}$  não oxo com variações estruturais sistemáticas que permitam um estudo comparativo de propriedades e tendências de comportamento magnético.

Devido à facilidade com que ligantes alcóxido mediam interações de troca magnética ao longo de ligações em ponte, complexos de metais de transição contendo estes ligantes são excelentes candidatos para estudos de propriedades magnéticas e para a obtenção de magnetos unimoleculares (SMM). Unindo esta característica à

escassez de relatos desta natureza para complexos de vanádio(IV) não oxo, nosso grupo de pesquisa decidiu investigar com maior profundidade o comportamento magnético dos alcóxidos homoléticos caracterizados e sintetizados anteriormente.

Os resultados obtidos para os dímeros  $[V_2(\mu\text{-OR})_2(\text{OR})_6]$ ,  $R = \text{Nep}$  e  $\text{Pr}^i$ , por medidas magnéticas no modo DC (campo magnético constante, de 1 kOe de 3 a 25K e 10 kOe na faixa de  $300 \geq T \geq 25\text{K}$ ) mostraram-se interessantes. Os estudos de susceptibilidade magnética molar em função da temperatura evidenciaram, em ambos os casos, a ocorrência de acoplamento de troca ferromagnética de magnitude comparável ao registrado para dímeros de oxovanádio(IV) com pontes alcóxido<sup>40,44</sup> ( $J = 11,4 \text{ cm}^{-1}$  para o isopropóxido e  $21,0 \text{ cm}^{-1}$  para o neopentóxido), indicando que o estado fundamental dos complexos tem  $S_{\text{total}} = 1$ . Os valores do produto  $\chi_{\text{M}}T$  à temperatura ambiente, por serem maiores do que os esperados para dois centros metálicos de spin 1/2 independentes, sugerem a existência de contribuição orbital para o momento magnético, a qual não teria sido completamente eliminada pelo campo ligante.<sup>27</sup> Para o tetraisopropóxido e o tetraneopentóxido de vanádio(IV) estes valores de  $\chi_{\text{M}}T$  são reprodutivelmente iguais a 0,87 e 0,89 emu K mol<sup>-1</sup> a 300 K respectivamente,<sup>27</sup> enquanto o valor esperado para dois centros de  $S = \frac{1}{2}$  e  $g = 2$  não acoplados é igual a 0,75 emu K mol<sup>-1</sup>.<sup>47</sup> Estes resultados sugeriram a hipótese de que, nestes complexos em que os dois centros de vanádio(IV) apresentam a geometria BPT pouco usual, a existência de um estado fundamental orbitalmente *quasi*-degenerado<sup>27,48,49</sup> seria responsável pela contribuição orbital observada.

Nas medidas realizadas por magnetometria AC (faixa de frequência de 1 Hz a 10 kHz) na ausência de campo estático externo ( $H_{\text{DC}} = 0$ ), os complexos diméricos com isopropóxido e neopentóxido como ligantes apresentaram relaxação rápida da magnetização, como paramagnetos normais. Já na presença de campos estáticos de intensidade moderada ( $H_{\text{DC}} = 1$  ou 2 kOe), ambos apresentaram relaxação lenta da magnetização em temperaturas de até 30 K, com uma barreira de energia para a inversão da magnetização ( $U_{\text{eff}}/k_B$ ) de  $\approx 40$  K, determinada pela aplicação da Lei de Arrhenius à variação dos tempos de relaxação  $\tau$  em função da temperatura.<sup>50</sup> Interessantemente, a substituição de um dos centros de vanádio(IV) não oxo por ferro(II), que gera o complexo  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{V(OPr}^i)_2(\text{HOPr}^i)]$  (Figura 13), já é suficiente para bloquear a magnetização também em campo estático zero e produzir um magneto unimolecular. Todos estes resultados são bastante recentes e, para que seja

possível propor um modelo teórico que descreva de forma adequada o comportamento magnético nos dímeros homometálicos e na espécie heterometálica, é preciso avaliar a dimensão da contribuição orbital para o momento magnético das unidades mononucleares  $\{V(OR)_5\}^-$  e  $\{V(OR)_4(ROH)\}$  e o papel desempenhado (se algum) pelo acoplamento spin-órbita nestas unidades na determinação das propriedades dinâmicas da magnetização das espécies analisadas.

É neste contexto que se insere o trabalho que foi desenvolvido nesta dissertação, ou seja, a tentativa de obtenção de espécies químicas estruturalmente semelhantes aos dímeros de vanádio(IV) já descritos pelo nosso grupo de pesquisa, para auxiliar na elucidação do comportamento magnético observado e correlacionar os resultados das medidas de susceptibilidade e magnetização à estrutura eletrônica do vanádio não oxo nestas moléculas.

Há poucos relatos na literatura acerca do comportamento magnético de complexos de metais de transição com configuração  $d^1$  em geometria bipiramidal trigonal, seja esta regular ou distorcida. Wood e Greene realizaram cálculos teóricos de campo ligante para sistemas pentacoordenados em diversas configurações eletrônicas, dentre elas a configuração  $d^1$ ,<sup>49</sup> através dos quais eles foram capazes de descrever o comportamento magnético de diversos complexos com a inclusão, no Hamiltoniano de spin, de termos relativos ao acoplamento spin-órbita. No caso dos alcóxidos  $[V_2(\mu-OR)_2(OR)_6]$ ,  $R = \text{Nep}$  ou  $\text{Pr}^i$ , este tratamento também seria (provavelmente) necessário para uma descrição mais precisa do comportamento magnético dos blocos construtores  $\{V(OR)_5\}^-$  e para a previsão das propriedades dos seus derivados homo- e heterometálicos gerados nas tentativas de síntese programada de magnetos unimoleculares.

Wood e Greene afirmam que o desdobramento de campo cristalino decorrente de distorções de simetria molecular é insuficiente para uma descrição adequada do comportamento magnético desta classe de compostos. Cálculos teóricos em nível *ab-initio* realizados por Deeth<sup>48</sup> para um ânion poliatômico contendo vanádio(IV) em geometria bipiramidal trigonal,  $[VCl_5]^-$ , sugeriram que as distorções no poliedro de coordenação não levariam a uma quebra eficaz da degenerescência orbital, o que estaria de acordo com a proposta de Wood e Greene.

A otimização da geometria descrita por Deeth<sup>48</sup> para o  $[VCl_5]^-$  levou a um ambiente bipiramidal trigonal levemente distorcido no plano equatorial (Figura 15;



simetria  $C_{2v}$ ). O cálculo dos orbitais moleculares indicou que o HOMO é um orbital de caráter majoritário  $d_{xz}$  do vanádio, levando a um termo  $^2B_1$  para o estado fundamental orbitalmente não degenerado. Contudo, embora o orbital molecular de caráter majoritário  $d_{yz}$  do metal (simetria  $B_2$ ) possua energia elevada, a quebra de simetria no complexo leva a uma grande estabilização do orbital de simetria  $A_2$ , que tem caráter  $d_{xy}$  do vanádio. Este orbital, portanto, é o LUMO para o ânion  $[VCl_5]^-$ , gerando o termo  $^2A_2$  para o primeiro estado excitado. A diferença de energia entre HOMO e LUMO para este complexo é de apenas  $67,8 \text{ cm}^{-1}$ , uma diferença tão pequena que sugere que o primeiro estado excitado seja populado termicamente. Como os termos para o estado fundamental ( $^2B_1$ ) e primeiro excitado ( $^2A_2$ ) são conectados por rotação em torno do eixo x (e  $R_x$  é base para a representação  $B_2$  no grupo  $C_{2v}$ ),  $A_2 \times B_2 \times B_1 = A_1$  e esta pequena diferença de energia possibilita a existência de contribuição orbital dependente da temperatura para a susceptibilidade do sistema mononuclear em estudo. Este modelo simples permite prever que a racionalização do comportamento magnético de um complexo com ligantes doadores  $\pi^\#$  em geometria bipiramidal trigonal distorcida requer a contabilização da contribuição orbital.

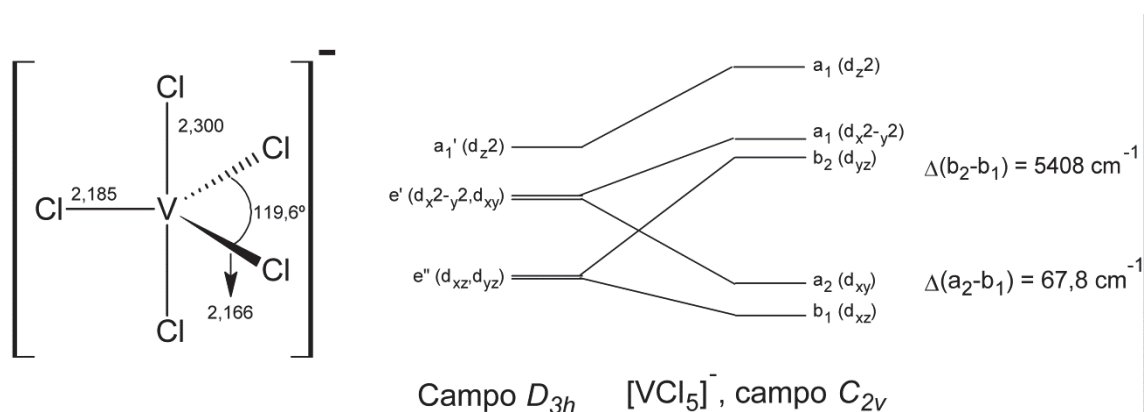


Figura 15 – Representação da estrutura do ânion  $[VCl_5]^-$  e de seus orbitais moleculares de fronteira (todos de caráter predominante do metal). Para comparação, apresenta-se também um diagrama de desdobramento dos orbitais d em campo  $D_{3h}$ .

No entanto, todos os cálculos teóricos mencionados acima, que já são bastante escassos na literatura, dizem respeito a espécies  $d^1$  mononucleares. Já no que diz respeito ao presente trabalho, o desenvolvimento de um modelo teórico capaz de descrever melhor o comportamento magnético observado para os dímeros  $[V_2(\mu-$

<sup>#</sup> Ligantes doadores  $\pi$  como os haletos para o  $[VCl_5]$  ou os alcóidos nos complexos de interesse deste trabalho.

$\text{OR})_2(\text{OR})_6]$  e para os seus derivados heterometálicos requer estudos mais aprofundados da natureza (i) da contribuição orbital nos sistemas binucleares e (ii) da interação de troca magnética vanádio-vanádio. Esta racionalização depende também da obtenção de novos complexos que apresentem o mesmo arcabouço molecular observado em espécies do tipo  $[\text{V}_2(\mu\text{-OR})_2(\text{OR})_6]$  – para permitir o estabelecimento de correlações magnetoestruturais – ou que contenham a unidade estrutural  $\{\text{V}(\text{OR})_5\}^-$  magneticamente isolada, como no caso do composto de vanádio e lítio representado na Figura 12, que forneçam informações sobre o comportamento do centro de vanádio(IV) não acoplado (*single ion*) em geometria BPT.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivos gerais

Aprofundar os estudos do nosso grupo de pesquisa acerca do comportamento termocrômico e magnético de alcóxidos de vanádio(IV) não oxo, em geometria bipiramidal trigonal. Verificar as propriedades magnéticas da espécie “*single-ion*”, e verificar a possibilidade de empregá-la como bloco construtor na obtenção de SMM.

### 2.2. Objetivos específicos

2.2.1. Empregar os álcoois representados na Figura 16 na síntese de alcóxidos de vanádio(IV) do tipo  $[V(OR)_4]_n$ , e avaliar o efeito dos diferentes ligantes sobre a estrutura, o comportamento espectroscópico, magnético e termocrômico desta classe de compostos.

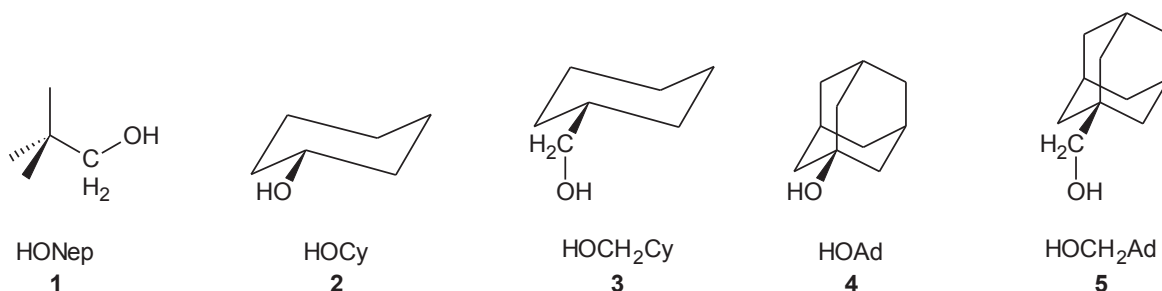


Figura 16 – Representação dos álcoois empregados nas sínteses de novos alcóxidos no presente trabalho

2.2.2. Empregar os alcóxidos homolépticos de vanádio(IV) como precursores na síntese de complexos heterometálicos análogos a  $[V(ONep)_3(\mu-ONep)_2Li(thf)_2]$ , produto já descrito pelo nosso grupo de pesquisa, de modo a avaliar as propriedades magnéticas inerentes à unidade estrutural  $\{V(OR)_5\}^-$ .

2.2.3. Caracterizar todos os produtos de síntese por técnicas espectroscópicas (espectroscopia vibracional, eletrônica e de ressonância paramagnética eletrônica), análise elementar, difratometria de raios X de monocristal e medidas de susceptibilidade magnética com temperatura variável em campo magnético estático.

2.2.4. Avaliar possíveis evidências de comportamento termocrômico nos complexos sintetizados, através de estudos espectroscópicos em diferentes temperaturas.

2.2.5. Investigar a ocorrência de comportamento de magnetos unimoleculares (*single-molecule magnets*) nos produtos homo- e heterometálicos, através de medidas dinâmicas de susceptibilidade AC na presença e ausência de campo magnético estático.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Condições de atmosfera inerte

Todas as sínteses foram realizadas em condições estritas de atmosfera inerte de nitrogênio (99,999% de pureza, White Martins) ou sob vácuo de  $10^{-3}/10^{-4}$  torr, utilizando técnicas de Schlenk ou *glove-box* (*Nexus II*, Vacuum Atmospheres). Na entrada das linhas de vácuo, o  $N_{2(g)}$  foi resfriado à temperatura de 77 K para a remoção de traços de água e oxigênio molecular.

As juntas esmerilhadas da vidraria de Schlenk foram rotineiramente lubrificadas com o uso de graxa de silicone de alto vácuo (Dow Corning®). Para o caso das sínteses envolvendo vanádio(IV) e sódio(I), optou-se por proteger as juntas com luvas de politetrafluoroetileno (PTFE), para evitar a reação com o silicone da graxa já observada anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa.<sup>32</sup>

#### 3.2. Descrição da aparelhagem e técnicas experimentais

##### 3.2.1. Análise elementar

As análises elementares (CHN e metais) dos produtos de síntese foram realizadas pelos laboratórios MEDAC, em Chobham (Surrey, Inglaterra).

##### 3.2.2. Difratomia de raios X de monocristal

A estrutura do complexo  $[V_2(\mu\text{-OCy})_2(\text{OCy})_6]$  (**2-V**) foi resolvida na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), pelo Prof. Dr. Davi Fernando Back. Os dados foram

coletados em um difratômetro Bruker ApexII, com fonte de molibdênio ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) e monocromador de grafite.

A estrutura do complexo pentanuclear  $[\text{V}_5\text{O}_5(\mu\text{-OCH}_2\text{Cy})_{10}]$  (**3-V2**) foi determinada pela Dr<sup>a</sup> Janaina Gomes Ferreira a partir de dados coletados no Departamento de Química da Universidade de Montreal. Um equipamento Bruker Apex II CCD com fonte microfoco de cobre ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ) foi empregado neste caso.

As primeiras tentativas de resolução da estrutura do composto  $[\text{V}(\text{OAd})_4]$  (**4-V**) foram feitas pelo Prof. Dr. Victor Marcelo Deflon, da Universidade de São Paulo, campus São Carlos, com um equipamento Bruker Apex II Duo, com fonte de molibdênio. O Prof. Dr. Davi F. Back também contribui nas tentativas de resolução da estrutura deste composto, com o mesmo equipamento utilizado na resolução da estrutura de **2-V**.

Todas as coletas foram feitas a baixa temperatura (140 ou 173 K), para reduzir possíveis problemas de desordem e evitar a decomposição dos cristais por exposição ao ar.

As resoluções das estruturas foram feitas por métodos diretos no software WinGX e os refinamentos foram feitos por mínimos quadrados em matriz completa de  $F^2$  com o uso do programa SHELXL-97.<sup>51</sup>

### 3.2.3. Espectroscopia vibracional da região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados em espectrofotômetros BOMEM série MB, ou Biorad FTS 3500GX, no Departamento de Química da UFPR. As amostras que não apresentam sensibilidade ao ar foram analisadas em pastilhas com brometo de potássio. As amostras sensíveis foram preparadas em *glove-box*, maceradas com óleo mineral (Nujol) e espalhadas entre dois cristais polidos de KBr. O óleo foi previamente tratado com fios de sódio metálico por pelo menos trinta dias para remoção completa de água. Após o tratamento, o óleo apresentou apenas as suas bandas características na faixa de  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ : 2960 e

2872,  $\nu(\text{CH}, \text{CH}_3)$ ; 2853 e 2926,  $\nu(\text{CH}, \text{CH}_2)$ ; 1465,  $\delta(\text{CH}_2)$ ; 1450 e 1355  $\delta(\text{CH}_3)$  e 720  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\rho(\text{CH}_3)$ .<sup>52</sup>

#### 3.2.4. Espectroscopia eletrônica

Os espectros eletrônicos obtidos em solução na região do visível foram registrados em espectrofotômetros Shimadzu UV-2401PC de feixe duplo ou HP 8452A Diode Array. Em ambos os casos a varredura foi feita na faixa de 190 a 800 nm.

As amostras foram preparadas e analisadas em atmosfera inerte em celas de vidro borossilicato. As temperaturas baixas foram atingidas com o uso de um banho de etanol resfriado com nitrogênio líquido.

#### 3.2.5. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

Espectros de EPR foram registrados em um espectrômetro Bruker EMX-Micro, nas temperaturas de 300 K e 77 K. Para as medidas com temperatura variável, foi utilizado um espectrômetro Bruker Eleksys E500 com cavidade Bruker ER4122SHQE. Para o controle de temperatura (faixa de 100 a 340 K), empregou-se um sistema Bruker BVT 2000, que controla a perda de calor da amostra para uma câmara preenchida com nitrogênio gasoso proveniente de um Dewar de  $\text{N}_2$  líquido.

As medidas foram feitas em amostras sólidas pulverizadas ou em solução com tolueno, hexano ou thf anidros, em tubos de quartzo convencionais. As simulações dos espectros para o cálculo dos parâmetros de EPR foram realizadas com o uso do software Bruker WinEPR® SimFonia, ou com o pacote EasySpin para a plataforma Matlab®. O ajuste dos melhores parâmetros foi feito com o uso de um algoritmo *simplex*. As direções principais para os tensores  $A$  e  $D$ , quando aplicáveis, foram consideradas as mesmas do tensor giromagnético.



### 3.2.6. Medidas de susceptibilidade magnética

As medidas de susceptibilidade magnética foram feitas por métodos de indução, em colaboração com o grupo da Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Roberta Sessoli, na Università degli Studi di Firenze. Foi empregado um susceptômetro MPMS SQUID da Quantum Design. Amostras cristalinas foram pulverizadas e prensadas em pastilhas para evitar efeitos de orientação dos cristalitos com o campo de corrente direta. As varreduras foram feitas na faixa de 2 a 300 K, empregando-se um campo estático de 1000 Oe até 25 K, e de 10000 Oe para temperaturas superiores a 25 K.

Correções diamagnéticas foram estimadas utilizando tabelas de constantes de Pascal.<sup>53,54</sup> Os ajustes das curvas de susceptibilidade foram executados com o software Origin<sup>®</sup> 8.5.

### 3.3. Tratamento de solventes

Os solventes empregados nos procedimentos - hexano (Vetec), thf (Vetec), tolueno (Vetec), acetonitrila (J.T. Baker) e 1,2-dimetoxietano (Sigma-Aldrich) - foram exaustivamente secados e tratados por métodos padronizados.<sup>55</sup>

### 3.4. Reagentes

Os reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich, em graus de pureza superiores a 99%. Os álcoois sólidos (neopentanol, 1-adamantanol e 1-adamantilmetanol) e o cloreto de vanádio(III) foram utilizados sem tratamento prévio. Álcoois líquidos foram tratados conforme a descrição abaixo.

#### 3.4.1. Tratamento do isopropanol

Aproximadamente 700 mL de isopropanol foram transferidos para um balão de Schlenk de 1000 mL, ao qual foram adicionados cerca de 2 g de fios de sódio metálico. O álcool foi refluxado por 4 h e destilado logo em seguida. O destilado foi coletado em um balão de 500 mL contendo 3 g de  $\text{CaH}_2$ , de onde foi redestilado após 4 horas de refluxo, sendo então armazenado sob  $\text{N}_2$  em *glove-box*.

#### 3.4.2. Tratamento do *terc*-butanol

Aproximadamente 600 mL do álcool foram refluxados por cinco horas com 10,0 g de hidreto de cálcio e em seguida destilados. Depois disso, o álcool foi redestilado sobre 6,42 g de magnésio metálico previamente ativado (por tratamento com  $\text{HNO}_3$ , lavado com acetona e seco sob vácuo). Iodo elementar foi adicionado para iniciar a reação entre o metal e o álcool. Após a destilação, o álcool anidro foi estocado em um balão de Schlenk.

#### 3.4.3 Tratamento do ciclo-hexanol

Cerca de 700 mL do álcool foi pré-tratado com 2,0 g de sulfato ferroso, e em seguida com 2,0 g de carbonato de potássio, para remoção de peróxidos e pré-secagem. O ciclo-hexanol foi então submetido a duas destilações consecutivas com fluxo de  $\text{N}_{2(g)}$  sobre 2 g de sódio metálico, e estocado em *glove-box*.

#### 3.4.4. Tratamento do ciclo-hexilmetanol

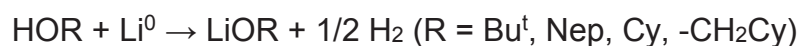
Cerca de 25,0 g do álcool foram dissolvidos em 100 mL de hexano e receberam a adição de 1,5 g de óxido de bário. O sistema foi mantido em agitação por cinco dias e filtrado à temperatura ambiente com o uso de Celite®. O filtrado foi empregado diretamente nas sínteses que envolveram o ciclo-hexilmetanol.

#### 3.4.5. Tratamento do hidreto de sódio

Cerca de 4,5 g de hidreto de sódio (suspensão em óleo mineral 60% m/m) foram lavados com cinco frações de 35 mL de hexano seco. Cada lavagem foi feita com agitação magnética por dez minutos, seguida por decantação para a remoção do solvente com o uso de uma cânula de teflon. Após as cinco lavagens, o sólido restante foi filtrado e seco sob vácuo por uma hora, e o produto foi empregado em seguida nas sínteses, sem estocagem. A massa resultante de hidreto foi de 2,5 g, que corresponde a um rendimento de purificação de 92%.

### 3.5. Síntese dos materiais de partida

#### 3.5.1. Síntese dos alcóxidos de lítio



As sínteses dos alcóxidos de lítio foram feitas em solução (hexano para CH<sub>2</sub>Cy ou tolueno para os demais) por reação dos álcoois de interesse com lítio metálico. Os sistemas foram submetidos a agitação e refluxo por aproximadamente 20 horas, sendo em seguida filtrados a quente para remoção do excesso de lítio. Os filtrados foram então concentrados sob vácuo e os produtos foram cristalizados a partir das

soluções na temperatura de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O lítio restante foi consumido por reação com etanol e descartado.

Empregou-se um excesso de lítio da ordem de 25 a 50% nestas sínteses, para garantir o consumo completo do álcool durante a reação. A relação dos rendimentos dos produtos de síntese para cada álcool se encontra na Tabela 3.

Tabela 3– Preparação de alcóxidos de lítio

Alcóxido	Rendimento
LiOBu <sup>t</sup>	72,0 %
LiONep	86,4 %
LiOCy	78,5 %
LiOCH <sub>2</sub> Cy	40,3 %

### 3.5.2. Síntese dos alcóxidos de sódio

Cerca de 0,75 g de hidreto de sódio purificado (31,3 mmol) foi suspenso em tolueno (aproximadamente 130 mL) e recebeu a adição lenta de uma solução de 3,66 g de neopentanol (41,5 mmol) em 10 mL de tolueno. A reação foi conduzida na temperatura de  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  com o uso de banho de gelo. O sistema foi mantido em agitação por 2 horas, período durante o qual se observou evolução de gás (hidrogênio) e a formação de um sólido branco em grande quantidade. Após este período, a suspensão resultante foi aquecida até a temperatura aproximada de  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  (para solubilização de parte do sólido) e foi então filtrada a quente. O sólido remanescente foi consumido por reação com etanol e descartado. O filtrado foi concentrado sob vácuo e resfriado a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 8 horas. Após este período conduziu-se a filtração do sólido branco formado, que foi estocado na *glove-box*.

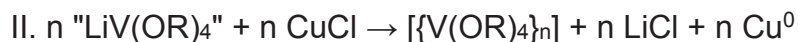
Quantidade de produto: 2,8 g; 81,4% de rendimento.

### 3.5.3. Síntese do $[VCl_3(thf)_3]$

A síntese do complexo foi feita através da solvólise do cloreto de vanádio(III) em tetra-hidrofurano, por métodos previamente descritos.<sup>30</sup> Uma quantidade de 8,14 g de cloreto de vanádio(III) (51,7 mmol) foi suspensa em 225 mL de tetra-hidrofurano, e aquecida sob agitação a 85 °C por 20 horas. Após este período, a solução vermelho-arroxeadada foi filtrada a quente e deixada resfriar lentamente à temperatura ambiente. O produto final, um sólido vermelho cristalino, foi isolado após resfriamento da solução a -20 °C por 12 horas.

Quantidade de produto: 12,6 g; 65,2% de rendimento.

### 3.5.4 Síntese dos alcóxidos do tipo $[V(OR)_4]_n$ , R = Bu<sup>t</sup>, Nep (Método de Haaland)<sup>30</sup>



As sínteses dos tetra-alcóxidos de vanádio(IV) foram realizadas de acordo com o procedimento descrito por Haaland e colaboradores.<sup>30</sup> A primeira etapa de síntese consiste em uma reação de eliminação de sal (LiCl) entre o complexo  $[VCl_3(thf)_3]$  e o alcóxido de lítio, com a formação de um alcóxido de vanádio(III) que não é isolado. Após esta reação, passa-se a uma oxidação química do metal do estado de oxidação +III para +IV, seguida do isolamento do produto final.

As reações foram conduzidas com o emprego de proporções estequiométricas dos reagentes (1:4:1,  $[VCl_3(thf)_3]:LiOR:CuCl$ ) para a obtenção do tetra-alcóxido homoléptico  $[V(OR)_4]_n$ . Para a primeira etapa, preparou-se uma solução do alcóxido de lítio de interesse utilizando cerca de 150 mL de mistura hexano:thf 3:1. Sobre o balão foi então acoplado um filtro de placa porosa com equalizador de pressão conectando as duas partes do filtro (acima e abaixo da placa). Sobre a placa porosa

foi depositado o complexo de partida de vanádio(III), e sobre o filtro foi montado um condensador de refluxo de tubo reto. A aparelhagem experimental empregada para esta síntese está representada na Figura 17.

Após a montagem do sistema, a solução de alcóxido de lítio foi submetida a agitação e aquecimento em refluxo a 100 °C. A condensação do solvente sobre a placa contendo  $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$  causou a solubilização deste material de partida, e a percolação da solução pela placa do filtro garantiu a adição lenta do vanádio sobre a solução do alcóxido de lítio, necessária para evitar a formação de polímeros de coordenação, ocorrência comum na síntese de complexos de metais de alta valência contendo ligantes alcóxido.<sup>29</sup>

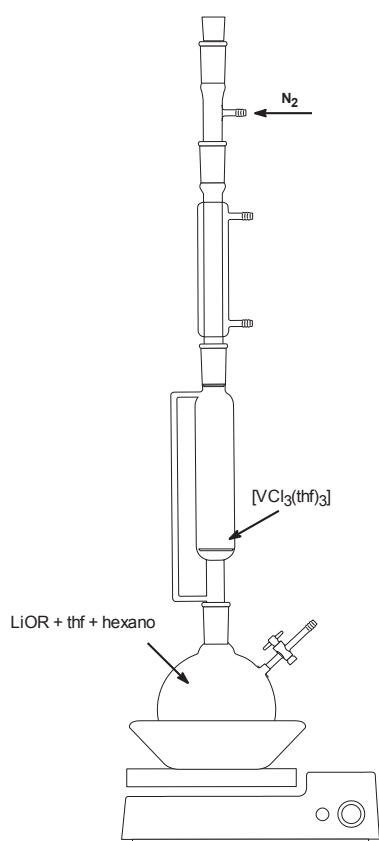


Figura 17 – Aparelhagem experimental montada para a síntese de alcóxidos de vanádio pelo método de Haaland.<sup>30</sup>

Nestas sínteses, o aquecimento sob refluxo foi mantido por um total de cerca de 20 horas. Após este período, permitiu-se à mistura de reação retornar à temperatura aproximada de 40 °C e foi feita a adição do cloreto de cobre(I). Observou-se evidência imediata da redução do cobre, com a formação de um sólido vermelho-arroxado fino (cobre metálico). Após a adição do sal de cobre(I), o refluxo foi

restabelecido por mais 4 horas, após o que o sistema foi desligado e deixado retornar à temperatura ambiente. A suspensão resultante, contendo grande quantidade de cobre metálico, foi filtrada através de placa porosa e submetida a redução de volume sob vácuo até aproximadamente dois terços do volume inicial. Fez-se então uma segunda filtração utilizando Celite® e procedeu-se a uma segunda redução de volume.

Na síntese do  $[V(Obu^t)_4]$ , foi feita a retirada completa do solvente sob vácuo até que restasse apenas o líquido azul-cobalto, viscoso e com grande aderência à parede da vidraria, que é o produto final da síntese. Já no caso do  $[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$ , que é sólido à temperatura ambiente, foi feita uma drástica redução de volume da solução-mãe após a remoção do cobre metálico (até aproximadamente um quinto do volume inicial) e o produto (sólido verde-folha microcristalino) foi cristalizado à temperatura de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  e isolado por filtração a frio.

Os detalhes relacionados à síntese dos tetra-alcóxidos de vanádio(IV) empregados como precursores se encontram na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados das preparações de tetra-alcóxidos de vanádio(IV)

	<b>Aparência da mistura reacional antes da oxidação</b>	<b>Aparência do produto</b>	<b>Rendimento</b>
<b><math>[V(Obu^t)_4]</math></b>	Azul-arroxeadado com sólido roxo em suspensão	Líquido viscoso azul-cobalto	78,0%
<b><math>[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]</math></b>	Solução azul escura com sólido marrom-claro em suspensão	Sólido cristalino verde-folha	38,4%

### 3.6. Síntese do neopentóxido de vanádio(IV) e sódio(I) (produto 1-VNa)

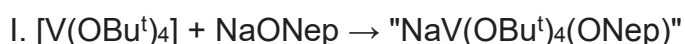
O método utilizado na tentativa de síntese do neopentóxido de vanádio e sódio foi o mesmo empregado para a obtenção do neopentóxido de vanádio e lítio,  $[V(\mu-ONep)_2(ONep)_5Li(thf)_2]$ .<sup>32</sup> A primeira tentativa de síntese foi feita pela reação do complexo  $[V(Obu^t)_4]$  com NaONep, seguida de alcoólise com neopentanol. A síntese foi em seguida repetida com  $[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$  como material de partida, eliminando-se então a etapa de alcoólise.

As tentativas de preparação deste alcóxido heterometálico de vanádio e sódio foram conduzidas sem aquecimento e dentro da *glove-box*, para minimizar o risco de



hidrólise parcial e formação de oxocomplexos. Evitou-se também utilizar graxa de silicone nas juntas esmerilhadas da vidraria de Schlenk, para impedir a reação da graxa com os ligantes alcóxidos altamente nucleofílicos do produto, a qual poderia levar à formação de subprodutos contendo silício.<sup>32</sup>

### 3.6.1. Reação entre $[V(OBu^t)_4]$ e NaONep



Preparou-se uma solução de 1,51 g de  $[V(OBu^t)_4]$  (4,40 mmol) em 4 mL de thf. Sobre esta solução foi adicionada uma suspensão de 0,485 g de NaONep (4,40 mmol) em aproximadamente 20 mL de thf e, na sequência, mais 15 mL de thf. Esta mistura de reação foi mantida em agitação à temperatura ambiente por três dias. Observou-se uma mudança de cor do sobrenadante - do azul-cobalto característico do complexo de partida, a solução tornou-se verde-azulada, com a deposição de uma quantidade muito pequena de um sólido roxo.

Passou-se então à segunda etapa da síntese, em que a mistura reacional recebeu a adição de uma solução de 2,71 g de neopentanol (30,7 mmol) em 10 mL de hexano. A adição do álcool teve dois objetivos principais - realizar a protonação e substituição dos ligantes *terc*-butóxido presentes no complexo de partida e facilitar a cristalização de qualquer produto, como ocorre na síntese do análogo de vanádio e lítio, que não cristaliza na ausência do álcool.<sup>32</sup> Após a adição do neopentanol, a solução tornou-se verde-folha. A mistura foi então mantida em repouso por mais três dias.

Tentativas de induzir a cristalização ou precipitação de qualquer produto com adições sucessivas de hexano não foram bem sucedidas, nem mesmo a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ . A elevada solubilidade do(s) produto(s) aparentemente está relacionada à presença de neopentanol. Por isso a solução foi seca sob vácuo e o sólido marrom resultante foi

ressuspenso em thf, apresentando elevada solubilidade neste solvente. Em seguida, foi feita uma adição lenta de hexano, para a formação de uma sobrecamada, na ausência de neopentanol. Após a mistura das duas camadas, observou-se a formação de 0,28 g de um sólido branco fibroso (produto **1-VNa**), que foi filtrado e seco sob vácuo.

### 3.6.2. Reação entre $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$ e NaONep na presença de HONep

Sobre uma solução de neopentóxido de vanádio(IV) (1,52 g, 190 mmol) em 25 mL de thf, adicionou-se uma solução de 0,439 g de NaONep (3,99 mmol) em 10 mL de thf. A solução resultante, inicialmente verde escura, foi mantida na *glove-box* por 24 horas, tornando-se verde oliva. Após este período, a mistura reacional foi seca sob vácuo, produzindo uma mistura de sólidos com três cores: verde-abacate, marrom escuro e marrom mais claro.

Sobre esta mistura foi adicionada uma solução de 0,167 g de neopentanol (1,90 mmol) em 25 mL de hexano, sem que se observasse sinais de solubilização. Foram então adicionados 25 mL de thf, o que levou à passagem de uma pequena parte do sólido para a solução, que adquiriu cor café. Contudo, devido à presença de grande quantidade de sólido, optou-se por trabalhar exclusivamente com thf para tentar cristalizar os produtos de reação. A suspensão foi novamente evaporada à secura, recebendo em seguida a adição de 15 mL de thf, que solubilizou a maior parte do sólido resultante, formando uma fina suspensão marrom-café. Essa suspensão foi filtrada com o uso de Celite®, que reteve um sólido roxo-avermelhado. Tentou-se a extração desse sólido com hexano e thf, mas não houve solubilização.

Sobre o filtrado foram adicionados lentamente 30 mL de hexano para a formação de uma sobrecamada. Após a mistura das fases, a solução foi resfriada à temperatura de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o que levou à formação de 170 mg de um sólido branco fibroso, aparentemente idêntico ao produto da reação descrita na seção 3.6.1 desta dissertação. Uma segunda fração deste sólido foi isolada após precipitação à temperatura ambiente. Os dois lotes foram lavados com hexano:thf em proporção

aproximada de 20:1 e secos sob vácuo. O rendimento total deste produto branco, que se mostrou espectroscopicamente idêntico ao produto **1-VNa**, foi de 520 mg.

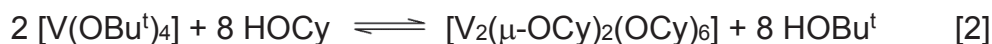
Mesmo após diversos tratamentos da mistura de reação, não foi possível isolar qualquer outro produto além do **1-VNa**. Entre os tratamentos incluem-se a secagem/resuspensão e adição de diferentes solventes, reativos (como isopropanol ou acetonitrila) ou não (tolueno, glyme, diclorometano, éter etílico).

## SÍNTESE DOS ALCÓXIDOS DO TIPO $[V(OR)_4]_n$

### 3.7. Síntese do ciclo-hexanóxido de vanádio(IV) - $[V_2(\mu-OCy)_2(OCy)_6]$ (produto 2-V)

O alcóxido de interesse foi sintetizado por duas rotas distintas. A primeira via foi a mesma empregada para a síntese dos alcóxidos  $[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$  e  $[V(OBu^t)_4]$ , descrita anteriormente nesta dissertação (seção 3.5.4), mas o rendimento da síntese foi muito baixo (pouco acima de 6 %). Portanto, optou-se por uma segunda rota, que utiliza o complexo  $[V(OBu^t)_4]$  como precursor e foi empregada anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa para a obtenção do isopropóxido de vanádio(IV) como produto único de síntese.<sup>27</sup>

Esta rota baseia-se na reação entre um álcool, preferencialmente mais ácido do que o *tert*-butanol, e o *tert*-butóxido de vanádio(IV). Neste caso seria esperada a protonação dos ligantes *tert*-butóxido pelo álcool, com o subsequente deslocamento das moléculas de *tert*-butanol da esfera de coordenação do metal pelo alcóxido formado (ciclo-hexanóxido neste caso), de acordo com a Equação 2.



A reação foi conduzida na *glove-box*, sem aquecimento ou agitação. Inicialmente, foi preparada uma solução azul-cobalto de 1,00 g de  $[V(OBu^t)_4]$  (2,91 mmol) em 10 mL de tolueno, que recebeu a adição lenta de 5,70 g de ciclo-hexanol (56,9 mmol) dissolvidos em 25 mL de hexano. Esta adição resulta na formação de uma sobrecamada da solução do álcool sobre aquela contendo  $[V(OBu^t)_4]$ . Neste procedimento empregou-se um excesso de álcool (cinco vezes) para garantir que a

condição de equilíbrio da reação proposta acima fosse completamente deslocada no sentido da formação dos produtos.

Após a formação da camada, a solução foi deixada em repouso à temperatura ambiente por cinco dias. Com a mistura das duas fases, observou-se uma ligeira mudança de cor - de azul-cobalto a azul ligeiramente esverdeado. A solução foi então resfriada à temperatura de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , após o que se isolou 1,12 g de um sólido cristalino amarelo escuro (produto **2-V**). Esta massa corresponde a um rendimento de 85,7 % da reação de alcoólise.

O sólido foi recristalizado a partir de hexano a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Os monocristais apresentaram o formato de prismas romboédricos e mostraram-se adequados à análise por difratometria de raios X de monocristal.

### **3.8. Tentativa de síntese do ciclo-hexilmetóxido de vanádio(IV) - produtos 3-V1 e 3-V2**

Após a obtenção do produto **2-V**, foi tentada também a síntese do ciclo-hexilmetóxido de vanádio(IV) pelo método de Haaland. Diversas evidências de reação foram observadas: após a adição do complexo de vanádio(III) à solução de ciclo-hexilmetóxido de lítio, esta adquiriu tonalidade marrom-arroxeadas, com grande quantidade de sólido em suspensão. Observou-se também a redução do cloreto de cobre(I) e a mudança de cor da solução para verde-escura. Entretanto, não foi possível isolar nenhum sólido a partir da mistura de reação, possivelmente em função da solubilidade muito alta do produto. Por isso, optou-se por executar a síntese através da alcoólise do  $[\text{V}(\text{OBu}^t)_4]$ .

Inicialmente,  $[\text{V}(\text{OBu}^t)_4]$  (1,4 g, 4,07 mmol) foi dissolvido em 15 mL de tolueno e recebeu a adição lenta de 9,28 g (81,3 mmol) de  $\text{HOCH}_2\text{Cy}$  dissolvido em 10 mL de hexano. Este procedimento produziu um sistema de duas fases líquidas, que foi deixado em repouso por 3 dias. Após a mistura das duas fases, a solução verde-amarelada foi resfriada a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 48 horas. Uma vez que não se observou formação de sólido, a solução foi concentrada sob vácuo até a formação de um óleo viscoso, da mesma cor verde-amarelada. Não foi possível obter nenhum produto sólido a partir deste óleo, nem mesmo sob vácuo com aquecimento. Da mesma forma,

não se observou nenhuma formação de produtos sólidos, mesmo após extenso *work-up* da mistura reacional (incluindo tentativas de troca de solvente por thf ou diclorometano). Somente após muito tempo (2 meses) de estocagem da solução de reação na *glove-box* à temperatura ambiente, observou-se a formação de uma mistura de dois produtos cristalinos; um verde-escuro com hábito acicular muito fino (denominado produto **3-V1**) e o outro, presente em maior quantidade, de cor azul clara com hábito prismático (produto **3-V2**).

Devido à proximidade nas solubilidades de **3-V1** e **3-V2** e ao intercrescimento dos cristais azuis e verdes, não foi possível separá-los para as análises espectroscópicas, nem por catação nem por cristalização fracionada ou solubilização seletiva de um dos dois produtos. Por isso, **3-V1** e **3-V2** foram analisados juntos por FTIR e EPR, como uma mistura de produtos. Foi possível, no entanto, isolar um número limitado dos cristais azuis que foram submetidos, com sucesso, à análise por difratometria de raios X de monocristal.

Tentativas subsequentes de reproduzir a obtenção destes produtos por ambos os métodos (Haaland e alcoólise) não gerou resultados.

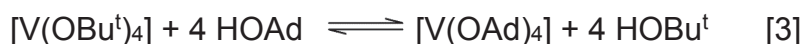
### 3.9. Síntese do 1-adamantóxido de vanádio(IV) (produto 4-V)

A síntese do 1-adamantóxido de vanádio(IV) já havia sido relatada por Bochmann e Wilkinson em 1980.<sup>56</sup> No presente projeto, a preparação foi executada empregando um precursor e uma rota sintética diferentes dos utilizados pelos autores, e uma caracterização mais detalhada do produto homoléptico (do que aquela feita por Bochmann) é apresentada no Capítulo 7.

Os autores do artigo de 1980 empregaram uma via sintética que envolveu a alcoólise do complexo de partida de vanádio(IV),  $[V(NEt_2)_4]$ ,  $NEt_2^-$  = dietilamideto, conduzida em éter etílico à temperatura ambiente. O produto foi isolado em forma cristalina diretamente da mistura de reação, mas os autores não relataram a análise estrutural destes cristais por difratometria de raios X.

No nosso caso, foram feitas tentativas de síntese do  $[V(OAd)_4]$  pelos dois métodos anteriormente descritos para a obtenção dos tetra-alcóxidos de vanádio(IV). A síntese pelo método de Haaland gerou uma grande quantidade de um pó

microcristalino azul de baixíssima solubilidade. Esta propriedade impossibilitou que ele fosse separado do cobre metálico formado na segunda etapa da síntese. Por isso, optou-se por realizar uma nova síntese através da alcoólise do  $[V(OBu^t)_4]$  com 1-adamantanol. Embora tanto o 1-adamantanol quanto o *terc*-butanol sejam álcoois terciários e, portanto, de baixa acidez, a baixa solubilidade do produto  $[V(OAd)_4]$  poderia servir como força motriz termodinâmica para favorecer o sentido direto da reação:



Preparou-se então uma solução azul-cobalto contendo 1,01 g de  $[V(OBu^t)_4]$  (2,94 mmol) em 20 mL de tolueno, que recebeu a adição de 1,79 g de HOAd (11,8 mmol) dissolvidos em 15 mL de thf. Embora tenha sido tentada uma adição lenta da solução de álcool, não se observou a formação de uma camada sobre a solução do alcóxido. O sistema foi mantido em repouso por 3 dias à temperatura ambiente, após os quais observou-se a formação de 250 mg de um sólido cristalino azul-cobalto (produto **4-V**), que foi filtrado e seco sob vácuo. Logo após a filtração já se observou evidência da formação de um segundo lote de produto. A mistura foi então resfriada a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 dias, após os quais isolou-se mais 780 mg do produto cristalino. Os dois lotes apresentaram as mesmas características morfológicas e espectroscópicas. O rendimento da síntese foi de 53,4 %.

### 3.10. Tentativa de síntese do 1-adamantilmetóxido de vanádio(IV) (produto 5-V)

Assim como no caso do produto  $[V(OAd)_4]$ , o 1-adamantilmetóxido de vanádio(IV) foi descrito anteriormente por Bochmann e Wilkinson, mas os autores não relataram a análise do produto por difratometria de raios X de monocristal.<sup>56</sup> Da mesma maneira, nesta dissertação é apresentada uma rota empregando precursores diferentes para a obtenção do complexo previamente descrito, e tentou-se realizar uma caracterização mais completa do produto da síntese.

A rota escolhida para a síntese do  $[V(OCH_2Ad)_4]$  foi a da alcoólise do  $[V(OBu^t)_4]$ , visto que as experiências anteriores com esta via sintética foram mais satisfatórias –

para alcóxidos com cadeias orgânicas maiores do que cinco átomos de carbono – do que a síntese pelo método de Haaland.

Um problema neste caso é a baixa solubilidade do álcool de partida, 1-adamantilmetanol, à temperatura ambiente, nos solventes mais comumente utilizados no laboratório (hexano, thf e tolueno). Por isso, a reação foi conduzida em refluxo e com o emprego de proporções estequiométricas entre os reagentes para evitar o isolamento de produtos contendo uma quantidade muito grande de 1-adamantilmetanol.

Preparou-se então uma solução de 0,51 g (1,49 mmol) de  $[V(Obu^t)_4]$  em 20 mL de hexano, que foi adicionada sobre uma suspensão de 0,98 g (6,44 mmol) de  $HOCH_2Ad$  em 40 mL de hexano. A suspensão resultante, que rapidamente mudou de cor de azul-cobalto para azul-esverdeada, foi então submetida a agitação e refluxo à temperatura de 80 °C por 20 horas. O sobrenadante, antes verde-azulado, apresentou cor azul clara quando em refluxo, o que concorda com os relatos de Bochmann e colaboradores a respeito do termocromismo do produto, bem como com resultados anteriores do nosso grupo de pesquisa para sistemas semelhantes.<sup>27</sup>

Observou-se que a maior parte do álcool passou para a solução durante o refluxo, restando apenas uma pequena quantidade de sólido branco no fundo do balão, que permaneceu até o final da reação. Após o refluxo, o sistema foi filtrado à temperatura ambiente. Nesta condição, o filtrado voltou à cor verde-azulada e assumiu uma coloração castanha quando resfriado a -20 °C. Após quatro dias nesta temperatura, foram isolados 850 mg de um sólido microcristalino marrom-avermelhado (produto **5-V**), o que corresponderia a um rendimento de 40,5% para um produto com formulação  $[V(OCH_2Ad)_4]_2$ . Entretanto, foi possível distinguir, ao microscópio, a presença de um sólido cristalino incolor juntamente com o produto. Como será comentado posteriormente, este material corresponde provavelmente ao álcool que se dissolveu mas não reagiu, a despeito da proporção estequiométrica empregada para a síntese e do aquecimento da mistura de reação por um longo período de tempo.



#### 4. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO NEOPENTÓXIDO DE VANÁDIO(IV) E SÓDIO(I): CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO 1-VNa

Em vista do objetivo de sintetizar complexos que apresentassem a unidade básica  $\{V(OR)_5\}^-$  isolada magneticamente, e com base no sucesso anterior do nosso grupo de pesquisa na preparação do complexo de vanádio e lítio  $[Li(thf)_2(\mu-ONep)_2V(ONep)_3] \cdot HONep$  (Figura 12),<sup>32</sup> consideramos adequada a tentativa de expansão da série de compostos heterobimetálicos disponíveis para os nossos estudos através da preparação de um análogo do complexo da Figura 12 contendo vanádio(IV) e sódio(I). Neste caso, as diferenças de raio iônico entre  $Li^I$  e  $Na^I$  e entre  $Na^I$  e  $V^{IV}$  poderiam resultar em distorções estruturais na unidade  $\{V(OR)_5\}^-$  que contribuíssem para o estabelecimento de correlações entre a estrutura molecular/eletrônica desta unidade e as propriedades magnéticas dos complexos que a contêm.

Neste contexto, outras tentativas de síntese também poderiam ser úteis, empregando-se, por exemplo, espécies catiônicas que atuassem simplesmente como contraíons do  $\{V(OR)_5\}^-$  (como cátions tetra-alquilamônio) ou ácidos de Lewis diamagnéticos efetivamente coordenados aos ligantes alcóxidos (como cátions  $Zn^{2+}$  ou  $Hg^{2+}$ ). Uma vez que estas sínteses alternativas poderiam resultar numa mudança considerável no arcabouço molecular do produto – devido ao balanço de cargas, por exemplo – optou-se por iniciar os trabalhos pelo emprego de sódio(I). Os resultados são descritos a seguir.

##### 4.1. Estudos de solubilidade

O teste de solubilidade do produto **1-VNa** mostrou que ele é insolúvel, ou muito pouco solúvel, em todos os solventes orgânicos empregados (acetonitrila, isopropanol, hexano, tolueno, thf, glyme, diclorometano e acetato de etila). A baixa solubilidade sugere uma natureza polimérica para o composto, ou uma polaridade alta conferida pela presença dos dois metais, de grupos oxo e de poucos ligantes orgânicos.

## 4.2. Análise por EPR

As análises do produto **1-VNa** por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica em banda X foram conduzidas no estado sólido à temperatura ambiente e a 77 K. Não se observou sinal com intensidade considerável para o produto em nenhuma das condições de análise. Este comportamento, juntamente com a cor branca do material, sugere em primeira análise a ocorrência de oxidação dos centros de vanádio(IV) a vanádio(V) ( $d^0$ , diamagnético) durante a síntese. Os espectros registrados para o produto são apresentados na Figura 18.

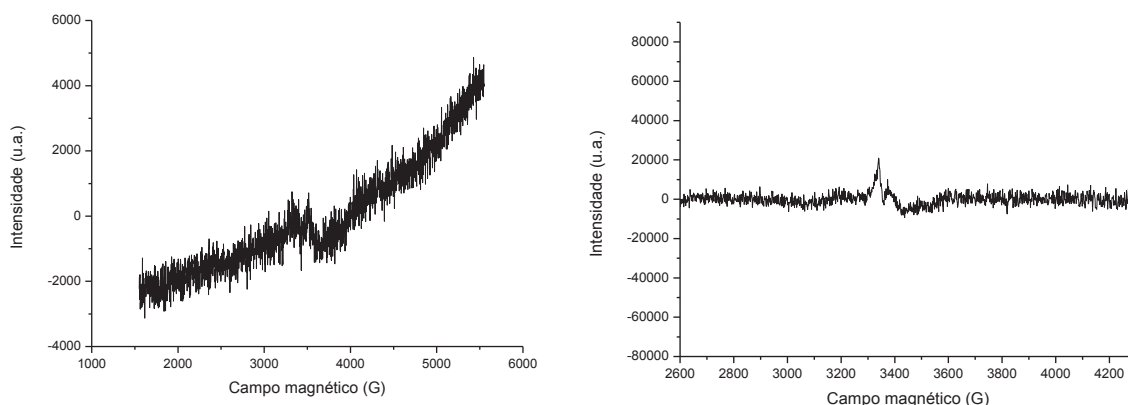


Figura 18 – Espectros de EPR registrados para o produto **1-VNa** no estado sólido, à temperatura ambiente (esquerda) e a 77 K (direita).

Diversos métodos de preparação de complexos de vanádio(V) são descritos na literatura. A maioria das sínteses parte de precursores que já contêm o metal neste estado de oxidação ou, quando estados de oxidação mais baixos são empregados, a reação é acompanhada ou seguida por oxidação com oxigênio molecular ou peróxido de hidrogênio.<sup>57-61</sup> Relatos de oxidação na ausência de  $O_2$  existem para alcóxidos de metais de alta valência da segunda e terceira séries de transição e para alguns compostos organometálicos de titânio(III),<sup>62-65</sup> embora não haja descrições similares para complexos de vanádio(IV).

Por outro lado, há estudos na literatura com espécies de oxovanádio(IV) de baixa nuclearidade, particularmente diméricas e com pontes alcoxo ou hidroxio, que apresentam acoplamento antiferromagnético forte entre os centros metálicos. Nestes estudos o vanádio(IV) apresenta geometria octaédrica ou piramidal de base quadrada,

embora comportamentos similares possam ser esperados para outras geometrias. Em vários casos, há interações de troca direta através do espaço (sobreposição  $\sigma$  de orbitais magnéticos) favorecidas por orientações relativas específicas dos grupos oxo ligados ao vanádio, como por exemplo as apresentadas na Figura 19.<sup>39-43,45,46</sup> Em vários destes casos, constantes de troca experimentais da ordem de  $-200\text{ cm}^{-1}$  a  $-400\text{ cm}^{-1}$  são relatadas. Entretanto, devido à elevada distância intermetálica nos dímeros, que leva a uma sobreposição direta dos orbitais atômicos pouco eficiente, vários desses complexos apresentam sinal na análise por EPR em banda X à temperatura ambiente. A ocorrência deste tipo de comportamento é atribuída à troca direta entre centros metálicos, quando os ligantes oxo apresentam uma de duas configurações específicas (Figura 19).<sup>44,45</sup>

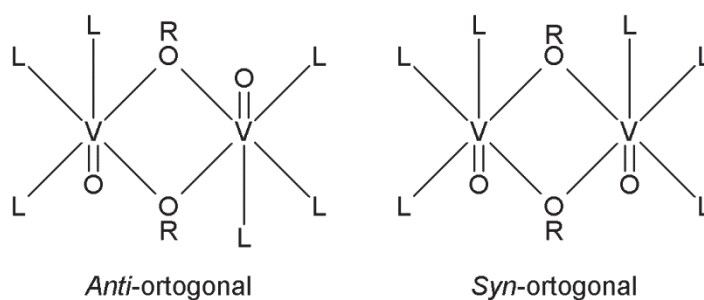


Figura 19 – Representação da orientação relativa dos ligantes oxo em unidades binucleares de vanádio(IV). A denominação “ortogonal” refere-se à orientação de cada vanadila em relação ao plano que contém os dois centros metálicos e os átomos de oxigênio das pontes  $\mu_2$ -OR (R = H ou alquila).<sup>44</sup>

Para estes complexos, os orbitais magnéticos são predominantemente orbitais  $d_{xy}$  dos centros metálicos, que apontam diretamente um para o outro no plano  $\{V_2(\mu\text{-OR})_2\}$  e são portanto capazes de sobreposição  $\sigma$  (considera-se, neste caso, que os ligantes estejam colocados ao longo dos eixos  $x$  e  $y$  e que o átomo de oxigênio do grupo vanadila se posicione ao longo do eixo  $z$ ).<sup>45</sup> Em vários destes dímeros, constantes de troca antiferromagnética experimentais de até  $-400\text{ cm}^{-1}$  são relatadas e nenhum sinal de EPR é registrado para os complexos em solução ou no estado sólido à temperatura ambiente, apesar do estado de oxidação +IV dos centros metálicos. Quando sinais de EPR (normalmente fracos) são obtidos, eles são atribuídos a uma pequena contaminação dos produtos cristalinos (ou das suas soluções) por vanádio(IV) mononuclear.<sup>66</sup> Em outras situações, dependendo da distância  $V\cdots V$  e da quebra da coplanaridade dos orbitais magnéticos causada por

características estruturais específicas do complexo, esta sobreposição não é eficiente o bastante para eliminar os sinais de EPR registrados à temperatura ambiente.<sup>46</sup> Em vista destas considerações, é possível que, para **1-VNa**, a ocorrência de uma interação de troca direta entre centros de oxovanádio(IV) seja responsável pelo comportamento do composto frente à técnica de EPR, como apresentado na Figura 18.

### 4.3. Análise elementar

Foram conduzidos pelo menos três ensaios de análise elementar para o produto **1-VNa**. O produto obtido pela reação entre  $[V(Obu^t)_4]$  e NaONep (seção 3.6.1) foi analisado para os teores de C, H e N (amostra 1), enquanto aquele obtido de maneira mais direta pela reação entre  $[V_2(ONep)_8]$  e NaONep (seção 3.6.2) foi analisado para os teores de C, H, e N e por espectroscopia de emissão atômica, para os teores de metal (amostras 2 e 3). Os resultados de cada determinação se encontram na Tabela 5.

Tabela 5 – Análise elementar do produto **1-VNa**

Amostra	Teores (%)			
	C	H	V	Na
1	41,72	8,14	ND	ND
2	32,63	7,01	ND	ND
3	38,50	7,03	22,64	10,12
Proposta de fórmula mínima				
$C_{15}H_{33}O_6Na_2V_2$	39,40	7,27	22,28	10,05
$C_{20}H_{44}O_7Na_2V_2$	44,12	8,15	18,71	8,44

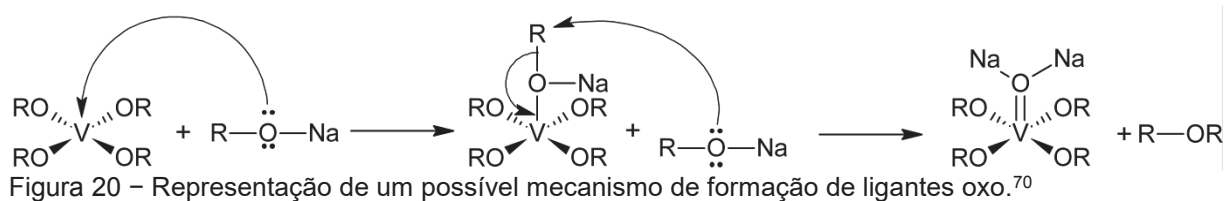
A despeito da falta de reprodutibilidade nos teores de carbono e hidrogênio, os valores baixos destes percentuais nas análises chamam a atenção. As únicas formulações possíveis com teores tão baixos de carbono envolveriam a presença de um ou mais ligantes oxo por centro de vanádio, o que não seria em princípio esperado, pois os precursores empregados na síntese eram de vanádio(IV) não oxo e ambas as sínteses foram conduzidas em condições estritas de atmosfera inerte. Por outro lado, o produto **1-VNa** apresentou facilidade de mineralização, ou seja, perda dos ligantes orgânicos durante a manipulação, que foi atestada pelo analista responsável pela

quantificação dos teores de carbono e hidrogênio. Esse comportamento por si só justificaria a dificuldade de reprodução e análise dos dados obtidos.

Cálculos tentativos para a atribuição de uma fórmula mínima, utilizando uma média entre os valores obtidos nas análises elementares e calculando o teor de oxigênio por diferença, levaram à proposição da fórmula mínima  $C_{15}H_{33}O_6Na_2V_2$ , uma espécie de valência mista de vanádio (III/IV), que conteria três grupos alcóxido ( $ONep = C_5H_{11}O$ ) e três grupos oxo. No entanto, esta formulação requereria a redução do vanádio(IV) empregado no material de partida a vanádio(III), algo pouco comum nestes sistemas, embora reduções deste tipo já tenham sido observadas em nosso laboratório, em duas ocasiões e sistemas distintos, ambos contendo alcóxidos de vanádio(IV) e de metais alcalinos. Para um destes sistemas, os resultados foram publicados.<sup>32</sup> No entanto, a cor do produto (branca) não é compatível com a de uma espécie de valência mista de  $V^{III}/V^{IV}$ . Ainda, a instabilidade do produto **1-VNa** frente à manipulação, manifestada na grande variação registrada para os teores de C e H em diferentes experimentos, não nos permite chegar a uma conclusão a respeito da composição do complexo. Se fosse adicionada mais uma molécula de alcóxido à formulação mínima (tornando-a  $C_{20}H_{44}O_7Na_2V_2$ ), o que levaria a uma espécie exclusivamente composta por vanádio(IV) como íon de metal de transição, os teores calculados já se afastariam consideravelmente dos obtidos experimentalmente.

Em resumo, a única afirmativa que pode ser feita a partir dos resultados de análise elementar é de que o complexo formado possui vanádio e sódio em sua estrutura e grupos oxo coordenados: alcóxidos de vanádio(IV) não oxo apresentariam elevados teores de carbono e hidrogênio (58,9% de carbono e 10,9% de hidrogênio para uma formulação hipotética " $NaV(ONep)_5$ ").

A formação de oxocomplexos a partir de precursores não oxo por vias não-hidrolíticas é bem estabelecida na literatura.<sup>36,37,67-69</sup> O mecanismo proposto mais comum envolve ataques nucleofílicos (intra- ou intermoleculares) de grupos alcóxido ligados a um metal sobre os átomos de carbono de outro ligante alcóxido. Um mecanismo possível para essa reação é apresentado na Figura 20.



Um mecanismo desta natureza poderia justificar também o crescimento da cadeia para a formação de um polímero de coordenação. Além dos grupos oxo, os ligantes alcóxido também poderiam fazer ligações em ponte, tanto entre centros de vanádio quanto de sódio.

Há diversos relatos na literatura sobre a obtenção de estruturas polinucleares em reações entre alcóxidos ou haletos e bases contendo íons sódio (alcóxidos ou hidróxido).<sup>69,71-74</sup> O uso de proporções estequiométricas definidas ou a escolha de ligantes auxiliares adequados permitem um certo controle do grau de oligomerização e/ou agregação em alguns desses sistemas heterometálicos, bem como a ocorrência ou não da formação de grupos oxo a partir dos precursores não oxo empregados nas sínteses.<sup>15,69</sup> No presente caso, o ligante neopentóxido utilizado na síntese pode não apresentar as propriedades eletrônicas adequadas à estabilização de um complexo de nuclearidade baixa contendo vanádio e sódio, a despeito de seu volume, o que levaria à necessidade de polimerização para completar a esfera de coordenação dos centros metálicos.

Boyle e Ziller, em 1995, realizaram estudos de uma série de alcóxidos de titânio(IV) contendo diferentes cátions de metais alcalinos.<sup>72</sup> Os autores chamam a atenção para o fato de que o emprego de heterometais de raios iônicos muito grandes leva a uma maior tendência à polimerização do produto heterometálico. Eles observam este comportamento para complexos de titânio e lítio (que apresentam estequiometria  $Ti_2Li_2$ , formando moléculas discretas) e titânio com sódio ou potássio (que são ambos poliméricos). Os autores também citam outros sistemas, envolvendo tungstênio e estanho, que apresentam a mesma tendência à polimerização quando o raio do metal alcalino empregado é muito grande.

De acordo com Boyle e colaboradores, as razões entre raios iônicos do metal alcalino e do metal de transição devem ser menores do que 1,4 para que os complexos se formem como moléculas discretas. Razões maiores do que esta levariam à formação de polímeros de coordenação. Para o caso de um possível alcóxido heterometálico de vanádio(IV) e sódio(I), como o produto **1-VNa**, a razão entre os raios  $Na:V$  é de 1,71 assumindo-se hexacoordenação para o sódio.<sup>12</sup> Ou seja, de acordo com as observações de Boyle uma espécie polinuclear seria esperada, o que

concorda com as observações experimentais a respeito da solubilidade de **1-VNa** e reforça a possibilidade de ocorrência do mecanismo representado na Figura 20.

#### 4.4. Análise por FTIR

O espectro de absorção na região do infravermelho registrado para **1-VNa** se encontra na Figura 21, sobreposto aos espectros dos seus respectivos precursores.

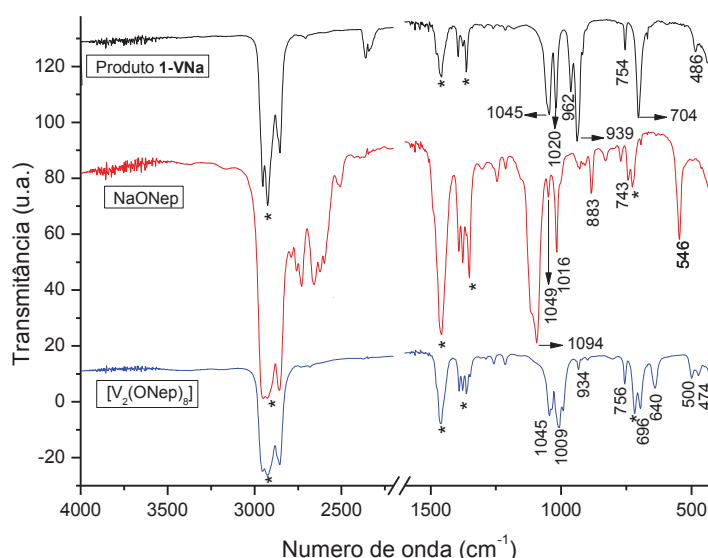


Figura 21 – Sobreposição dos espectros de **1-VNa** e dos reagentes empregados na síntese. As bandas marcadas com asteriscos são de absorções do Nujol.

Observa-se a ausência das bandas características de vibrações de ligação O–H (em aproximadamente  $3300\text{ cm}^{-1}$ ), o que mostra que o produto não possui moléculas de neopentanol incorporadas em sua estrutura (seja como solvente coordenado ou de cristalização) e também sugere que o produto não sofreu reações de hidrólise parcial.

O espectro do produto **1-VNa** apresentou, além das absorções típicas de esqueleto carbônico, três conjuntos de bandas. O primeiro, composto pelas bandas em  $1045$  e  $1020\text{ cm}^{-1}$ , pode ser atribuído a estiramentos de ligação C–O de grupos alcóxidos coordenados.

O segundo conjunto ( $962$  e  $939\text{ cm}^{-1}$ ) não possui correspondentes claros nos espectros dos compostos de partida. Estas bandas poderiam ser atribuídas a estiramentos de ligação V=O de grupos oxo terminais. A presença de mais de uma

absorção nesta região sugere uma de três possibilidades: ou há ligantes oxo em centros metálicos distintos, ou com diferentes ambientes de coordenação e/ou estados de oxidação,<sup>75</sup> ou o sistema apresenta centros metálicos ligados a dois grupos oxo simetricamente distintos, como um complexo hexacoordenado dioxosubstituído em configuração *cis*.<sup>76</sup>

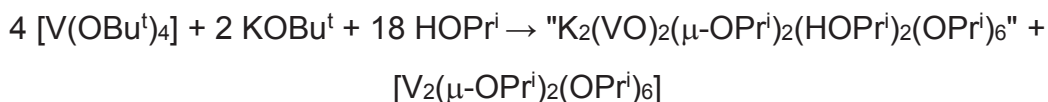
O terceiro e último conjunto (754 e 704  $\text{cm}^{-1}$ ) é compatível com absorções observadas no complexo de partida,  $[\text{V}_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$ . Elas podem ser atribuídas a estiramentos de ligações V–O, ou V–O–V de ligantes neopentóxido em ponte, conforme sugerido por estudos por FTIR de soluções do complexo de partida em diferentes temperaturas (de 45 a  $-25\text{ }^\circ\text{C}$ ).<sup>27,28</sup> As bandas também poderiam ser atribuídas a estiramentos em ligações V–O de ligantes oxo coordenados em ponte.<sup>37,76</sup>

As atribuições tentativas discutidas acima são compatíveis com as propostas anteriores, de que o produto **1-VNa** seja um oxoalcóxido polimérico de vanádio. A possível presença de mais de um grupo oxo por centro metálico estaria de acordo com os teores muito baixos de carbono e hidrogênio no produto, e a presença de absorções que podem ser atribuídas a estiramentos de ligação V–O em região de baixa energia sugerem a presença de ligantes alcóxido ou oxo em ponte, uma característica necessária a um polímero de coordenação.

#### 4.5. Considerações finais a respeito da síntese discutida nesse capítulo

Nosso grupo de pesquisa possui experiência na síntese de alcóxidos heterometálicos contendo metais de transição e alcalinos, síntese esta realizada para a obtenção de precursores de óxidos multimetálicos. Mais especificamente para vanádio(IV) e potássio(I),<sup>34</sup> uma tentativa de síntese foi conduzida de maneira muito semelhante àquela apresentada na seção 3.6.1 desta dissertação: reação entre  $[\text{V}(\text{O}^t\text{Bu})_4]$  e  $\text{KO}^t\text{Bu}$ , seguida de alcoólise com isopropanol (conforme a equação abaixo). Foram obtidos dois produtos: um polímero de coordenação de formulação mínima " $\text{K}_2(\text{VO})_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{HOPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6$ " com rendimento de 33%, e o dímero homoléptico  $[\text{V}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$  com 39% de rendimento.





A obtenção do polímero de coordenação foi perfeitamente reprodutível por uma rota distinta, semelhante à descrita na seção 3.6.2 desta dissertação: reação direta entre o complexo binuclear  $[\text{V}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$  e o isopropóxido de potássio.<sup>70</sup> Através desta segunda rota, isolou-se inicialmente um pó cinza-rosado caracterizado como um alcóxido polinuclear de vanádio(IV) não oxo. A recristalização desse produto em isopropanol levou à formação do complexo polimérico de oxovanádio(IV)  $[\{\text{K}_2(\text{VO})_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{HOPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6\}_\infty]$  com 60% de rendimento.

A aparente dependência da presença de álcool para a formação do oxocomplexo pode ocorrer também para o produto de vanádio e sódio **1-VNa**. As mudanças de cor mais perceptíveis durante a reação entre  $[\text{V}_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$  e  $\text{NaONep}$  se deram quando se adicionou neopentanol e procedeu-se a uma secagem da mistura de reação. Este comportamento é compatível com a proposta de que o sistema  $\text{V}(\text{OR})_4\text{:MOR:HOR}$ , onde M é um metal alcalino, leva à formação preferencial de oxoalcóxidos de vanádio(IV).

Além disso, é clara a diferença de reatividade observada entre lítio, sódio e potássio frente aos alcóxidos de vanádio(IV). Estudos relatados na literatura de alcóxidos heterometálicos de titânio(IV) e cátions de metais alcalinos<sup>72</sup> mostram claramente que, conforme se aumenta o volume destes últimos, aumenta-se a tendência de obtenção de produtos poliméricos: os produtos de titânio e lítio apresentam unidades discretas contendo dois átomos de titânio e dois átomos de lítio, enquanto seus congêneres de sódio e potássio apresentam estruturas poliméricas caracterizadas por ligações  $\mu_2$ - e  $\mu_3$ -alcoxo e pela alternância dos átomos de metal de transição e metal alcalino na estrutura polimérica. Seria plausível propor uma natureza semelhante para alcóxidos heterobimetálicos de vanádio(IV) e metais alcalinos. Enquanto o produto com vanádio e lítio se forma como uma molécula discreta de baixa nuclearidade (Figura 12), seus congêneres com sódio e potássio teriam tendências maiores à polimerização. De fato, todas as tentativas de se obter complexos de vanádio(IV) e potássio(I) levaram à formação do polímero  $[\{\text{K}_2(\text{VO})_2(\text{HOPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6\}_\infty]$ ,<sup>34,70</sup> e a obtenção do produto **1-VNa**, também aparentemente polimérico, é reprodutível.

No entanto, embora uma ampla gama de trabalhos envolvendo a obtenção de oxoalcóxidos poliméricos de metais de transição estejam disponíveis na literatura, o comportamento espectroscópico do produto **1-VNa**, analisado por EPR, ainda é intrigante. Relatos envolvendo dímeros de oxovanádio(IV) mostram que acoplamentos antiferromagnéticos fortes entre os centros metálicos, mediados ou não por interação de troca direta, podem ocorrer e levar a estados fundamentais diamagnéticos, com constantes de troca da ordem de  $-300$  a  $-400\text{ cm}^{-1}$ .<sup>39-43,45,46</sup> Cálculos em nível DFT realizados por Rodríguez-Forteza e colaboradores para sistemas binucleares de oxovanádio(IV) com diferentes orientações relativas das ligações V=O dão suporte à hipótese de que a troca direta (sobreposição  $\sigma$  dos orbitais magnéticos) seja o mecanismo predominante para o comportamento magnético relatado.<sup>45</sup> Contudo, sem a determinação dos parâmetros estruturais para o produto **1-VNa**, não é possível afirmar ser este o caso do sistema discutido nesse capítulo.

A possibilidade de oxidação do vanádio(IV) também não pode ser descartada, a despeito das condições empregadas na síntese. A ocorrência de reações como desoxigenação de álcoois ou alcóxidos através de clivagem homolítica de ligações C–O poderia levar à oxidação do vanádio e à formação de grupos oxo. Embora haja poucos relatos desse tipo de comportamento para metais da primeira série de transição, a presença exclusiva de vanádio(V) no produto **1-VNa** seria capaz de justificar tanto sua cor quanto seu comportamento frente à espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica.

A formação de espécies de elevada nuclearidade envolvendo complexos de vanádio nos estados de oxidação +IV e +V também é bem documentada.<sup>13,14,21,27,32,34,77</sup> Em alguns casos, a escolha de ligantes auxiliares polidentados pode levar a diversos arcabouços estruturais de maneira controlada.<sup>15</sup> O ligante empregado na síntese do produto **1-VNa**, neopentóxido, não possui tais características, portanto o crescimento da cadeia durante a reação ocorreria sem controle, levando à formação de um polímero de coordenação.

A repetição da síntese do produto **1-VNa** sob condições distintas, como diferentes misturas de solventes, síntese em refluxo ou uso de precursores de vanádio(V), poderia ajudar a elucidar a natureza deste produto. Entretanto, estas tentativas não foram realizadas, por fugirem ao escopo do presente trabalho.

## 5. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CICLO-HEXANÓXIDO DE VANÁDIO(IV) – $[V_2(\mu\text{-OCy})_2(\text{OCy})_6]$ : CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO 2-V

A experiência do nosso grupo de pesquisa com tetra-alcóxidos homolépticos de vanádio(IV) começou com a obtenção e caracterização do complexo  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ , que a literatura descrevia como mononuclear no estado sólido<sup>21</sup> mas que se mostrou binuclear.<sup>25,26</sup> Após investigações das propriedades espectroscópicas desse produto, as quais levaram à proposição de um equilíbrio de agregação-desagregação responsável pelo comportamento termocrômico do complexo em solução, e tendo em vista sua elevada sensibilidade a hidrólise e oxidação, buscou-se a obtenção de análogos com o mesmo comportamento espectroscópico, mas não tão suscetíveis à decomposição.

Neste contexto, o ciclo-hexanol atraiu nosso interesse como possível material de partida, por ser estruturalmente semelhante ao isopropanol (ambos são álcoois secundários), mas também por possuir uma cadeia carbônica mais volumosa que poderia conferir ao produto uma maior facilidade de manipulação.

A execução da síntese do tetra(ciclo-hexanóxido) de vanádio por duas rotas distintas (pelo método de Haaland<sup>30</sup> e através da alcoólise do  $[V(\text{O}Bu^t)_4]^{27}$ ) mostrou que a suposição inicial estava correta. O material, embora ainda sensível ao ar, é mais facilmente manipulável sem que sofra degradação.

### 5.1. Análise elementar

A análise elementar do sólido cristalino amarelo escuro mostrou que ele apresenta composição compatível com a do tetra-alcóxido de vanádio(IV) não oxo desejado -  $[V(\text{OCy})_4]_n$ .

Os teores (m/m) calculados para esta formulação ( $C_{24}H_{44}O_4V$ ) foram C = 64,41% e H = 9,91%, enquanto os teores determinados experimentalmente para **2-V** foram C = 63,19% e H = 9,74%.

## 5.2. Análise por difratometria de raios X de monocristal

Os cristais amarelos escuros foram analisados por DRX de monocristal. A determinação da estrutura mostrou que o produto **2-V** consiste de um complexo binuclear de vanádio(IV) contendo apenas ligantes ciclo-hexanóxidos e formulação  $[V_2(\mu-OR)_2(OR)_6]$  ( $R = Cy$ ), em um arcabouço estrutural equivalente ao observado para os seus análogos diméricos que apresentam  $R = Pr^i$  ou  $Nep$ .<sup>27</sup> A representação ORTEP da estrutura do produto se encontra na Figura 22, enquanto os dados de coleta e refinamento da estrutura de **2-V** e seus parâmetros estruturais são apresentados nas Tabelas 6 e 7, respectivamente. Na Tabela 7 se encontram também os parâmetros estruturais dos outros alcóxidos de vanádio(IV) representados nas Figuras 5 e 7.

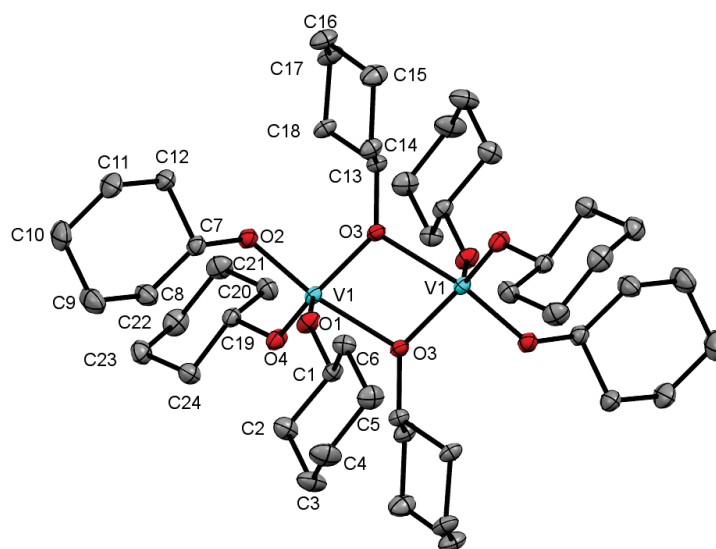


Figura 22 – Diagrama de elipsoides da estrutura molecular de **2-V**. Os elipsoides térmicos foram representados com 50% de probabilidade de deslocamento.<sup>27</sup>

O composto cristaliza no grupo espacial  $C_2/c$  do sistema monoclinico. Cada molécula se encontra sobre um centro de inversão cristalográfico localizado na centróide do anel  $V_2O_2$ , o que determina o grupo de ponto  $C_i$  para o dímero. A cela unitária apresenta quatro moléculas estruturalmente idênticas em seu interior, sem nenhuma interação intermolecular.

Tabela 6 – Dados de coleta e refinamento da estrutura do produto **2-V**,  $[V_2(\mu\text{-OCy})_2(\text{OCy})_6]$ 

Fórmula empírica	$C_{48}H_{88}O_8V_2$
Massa molar	895,06 g mol <sup>-1</sup>
Temperatura de coleta	139(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Parâmetros de cela	$a = 12,6317(9)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 17,4642(9)$ Å $\beta = 92,655(4)^\circ$ $c = 21,9583(14)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume da cela	4838,9(5) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidade calculada	1,229 Mg m <sup>-3</sup>
Coeficiente de absorção	0,435 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1944
Dimensões do cristal	0,436 x 0,362 x 0,344 mm
Faixa de coleta (ângulo $\theta$ )	1,99 a 28,05°
Faixa de coleta (índices h, k, l)	$-16 \leq h \leq 16$ , $-23 \leq k \leq 23$ , $-28 \leq l \leq 28$
Número de reflexões coletadas	41510
Número de reflexões independentes	5859 [ $R(\text{int}) = 0,0226$ ]
Completude a $\theta = 28,05$	99,6 %
Correção de absorção	Gaussian
Transmissão mínima e máxima	0,9653 and 0,9451
Método de refinamento	Mínimos quadrados por matriz completa em $F^2$
Dados/restrições/parâmetros	5859 / 0 / 262
<i>Goodness-of-fit</i> em $F^2$	0,921
Índices R finais, com $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0318$ , $wR_2 = 0,0957$
Índices R finais (todos os dados)	$R_1 = 0,0367$ , $wR_2 = 0,1047$
Parâmetros residuais máximos após refinamento	0,532 e -0,576 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>

Tabela 7 – Parâmetros estruturais selecionados para  $[V_2(\mu\text{-OCy})_2(\text{OCy})_6]$  (Produto **2-V**), e comparação com outros alcóxidos de vanádio(IV)

Comprimentos de ligação (Å)		2-V	$[V_2(\text{OPr}^i)_8]$	$[V_2(\text{ONep})_8]$
V–O ( $\mu\text{-OR}$ )	V(1)–O(3)	1,8994(10)	1,8981(11)	1,882(6)
	V(1)–O(3)'	2,1169(10)	2,1256(11)	2,142(6)
V–O (OR terminal)	V(1)–O(1)	1,7841(10)	1,8175(12)	1,822(6)
	V(1)–O(2)	1,8191(11)	1,7707(12)	1,792(6)
	V(1)–O(4)	1,7780(11)	1,7706(12)	1,788(6)
C–O ( $\mu\text{-OR}$ )	O(3)–C(13)	1,4455(16)	1,4522(19)	1,459(12)
C–O (OR terminal)	O(1)–C(1)	1,4143(16)	1,419(2)	1,415(11)
	O(2)–C(7)	1,4210(16)	1,429(2)	1,423(11)
	O(4)–C(19)	1,4288(17)	1,430(2)	1,429(10)
V...V	V...V'	3,186	3,190	3,187
<b>Ângulos de ligação (°)</b>				
V–( $\mu\text{-OR}$ )–V	V(1)–O(3)–V(1)'	104,87(4)	104,77(5)	104,6(3)
RO–V–OR	O(1)–V(1)–O(2)	90,78(5)	95,19(6)	97,0(3)
	O(1)–V(1)–O(4)	121,41(5)	96,41(6)	97,3(3)
	O(2)–V(1)–O(4)	97,39(5)	119,13(6)	122,3(3)
$(\mu\text{-OR})$ –V–OR	O(1)–V(1)–O(3)	119,25(5)	170,32(5)	168,8(3)
	O(1)–V(1)–O(3)'	91,32(4)	121,73(6)	123,6(3)
	O(2)–V(1)–O(3)	95,97(4)	116,25(6)	110,6(3)
	O(2)–V(1)–O(3)'	170,71(4)	95,34(5)	94,6(3)
	O(3)–V(1)–O(4)	117,35(5)	91,07(5)	91,0(2)
	O(3)'–V(1)–O(4)	89,22(4)	89,93(5)	84,8(3)
$(\mu\text{-OR})$ –V–( $\mu\text{-OR}$ )	O(3)–V(1)–O(3)'	75,13(4)	75,13(4)	75,23(5)
V–( $\mu\text{-O}$ )–C	V(1)–O(3)–C(13)	130,06(8)	129,15(10)	128,8(5)
	V(1)–O(3)'–C(13)'	121,84(8)	121,56(9)	123,1(5)
V–O–C	V(1)–O(1)–C(1)	139,73(9)	139,54 (11)	139,73(9)
	V(1)–O(2)–C(7)	126,36(9)	126,01(11)	126,36(9)
	V(1)–O(4)–C(19)	128,87(9)	134,23(12)	128,87(9)
Parâmetro $\tau$ <sup>78</sup>	V(1)/V(1)'	0,82	0,81	0,75

Cada centro metálico é pentacoordenado, com três ligantes alcóxidos terminais e dois em ponte. Complexos pentacoordenados apresentam duas geometrias mais comuns de coordenação: bipiramidal trigonal (BPT) ou piramidal de base quadrada (PBQ). Dependendo da relação entre os dois maiores ângulos de ligação O–V–O (para o caso do produto **2-V**, trata-se dos ângulos O2–V1–O3' e O1–V1–O4), pode-se determinar a qual geometria o centro metálico pertence no complexo binuclear.

Na Figura 23 se encontra uma representação das diferenças entre os ângulos citados. Tais parâmetros são comumente utilizados para determinar a geometria de diversas moléculas que apresentam centros metálicos pentacoordenados.<sup>78</sup>

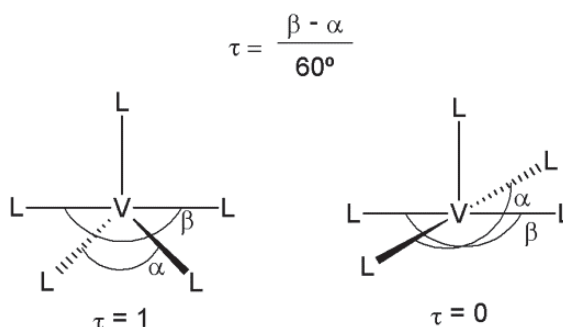


Figura 23 – Representação de como a relação entre os maiores ângulos de ligação em torno de um centro metálico determina o valor do parâmetro  $\tau$ .

No caso do produto **2-V**, o valor calculado para  $\tau$  é de 0,82, indicando uma geometria mais próxima à bipiramidal trigonal. O complexo é então composto por dois centros metálicos em geometria BPT distorcida, unidos por uma aresta determinada pelas ligações  $O_{\text{equatorial}}-V-O_{\text{axial}}$ . Este modo de ligação determina a assimetria que se observa nos comprimentos de ligação  $V-(\mu-O)$ , que apresentam uma diferença de 0,217 Å no complexo **2-V**.

Os comprimentos de ligação no complexo **2-V** são próximos aos registrados para outros complexos que apresentam ligantes semelhantes,<sup>79</sup> inclusive os outros dímeros de fórmula  $[V_2(\mu-OR)_2(OR)_6]$ ,  $R = \text{Nep}$  e  $\text{Pr}^i$ , como pode ser visto na Tabela 7.<sup>27</sup> As maiores diferenças encontradas no ambiente de coordenação dos três complexos isoestruturais estão no valor do parâmetro  $\tau$ : 0,82 para  $R = \text{Cy}$ , 0,81 para  $R = \text{Pr}^i$  e 0,75 para  $R = \text{Nep}$ , o que reforça a similaridade estrutural entre os dímeros com  $R = \text{ciclo-hexil}$  e isopropil, que se diferenciam do neopentóxido de vanádio(IV). A maioria das distâncias médias de ligação  $V-O$ , bem como o ângulo de ligação nas pontes  $V-O-V$  e a distância intermetálica não ligante são muito semelhantes para os três alcóxidos.

### 5.3. Estudos por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

Estudos por EPR (banda X) do produto **2-V** foram realizados no estado sólido e em solução com tolueno, em diferentes temperaturas (Figuras 24 e 25).

O espectro de **2-V** no estado sólido apresenta uma linha alargada e centrada em torno de 3500 G, com um desdobramento hiperfino central parcialmente resolvido.

Também se observa uma segunda linha centrada em aproximadamente 1700 G, com uma intensidade muito menor do que a da linha principal. Este espectro é muito semelhante ao registrado para outros dímeros do tipo  $[V_2(\mu\text{-OR})_2(OR)_6]$ ,  $R = \text{Pr}^i$  e  $\text{Nep}$ . Perfis semelhantes são também relatados para outras espécies binucleares de vanádio(IV).<sup>27,80,81</sup> Uma boa simulação para o espectro foi obtida (Figura 24, linha vermelha) assumindo-se uma espécie binuclear com interação magnética entre os centros metálicos, que para vanádio(IV) geraria dois estados de momento angular de spin ( $S = 1$  e  $0$ , pela série de Clebsch-Gordan) para o acoplamento entre dois centros metálicos de  $S = 1/2$ . O espectro observado é gerado pela população do estado tripleto, cuja degenerescência é quebrada pelo desdobramento de campo zero decorrente da estrutura eletrônica molecular.

A linha central alargada é gerada pelas transições permitidas de momento magnético de spin para o estado tripleto ( $\Delta M_s = \pm 1$ ). A linha de baixa intensidade, que se observa também nos espectros dos outros tetra-alcóxidos de vanádio(IV) diméricos,<sup>27</sup> pode ser atribuída a uma transição denominada “transição de meio-campo”, que ocorre entre estados separados por  $\Delta M_s \pm 2$ .

Os espectros do produto **2-V** em solução (Figura 25) apresentaram perfil distinto do registrado para o complexo no estado sólido. Observa-se, nos espectros da solução nas temperaturas mais altas, um perfil isotrópico típico de espécies mononucleares de vanádio(IV), com oito linhas geradas pelo acoplamento hiperfino entre os momentos magnéticos de spin do elétron desemparelhado do vanádio(IV) e do núcleo do metal ( $I = 7/2$ ). Este perfil é semelhante àquele observado em soluções de  $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(OPr^i)_6]$  em condições experimentais similares e pode ser atribuído à presença de um complexo mononuclear na solução, gerado pela dissociação do dímero  $[V_2(OR)_8]$  em duas unidades  $[V(OR)_4]$ .<sup>25</sup> A dissociação torna-se mais evidente conforme a temperatura da solução é aumentada.



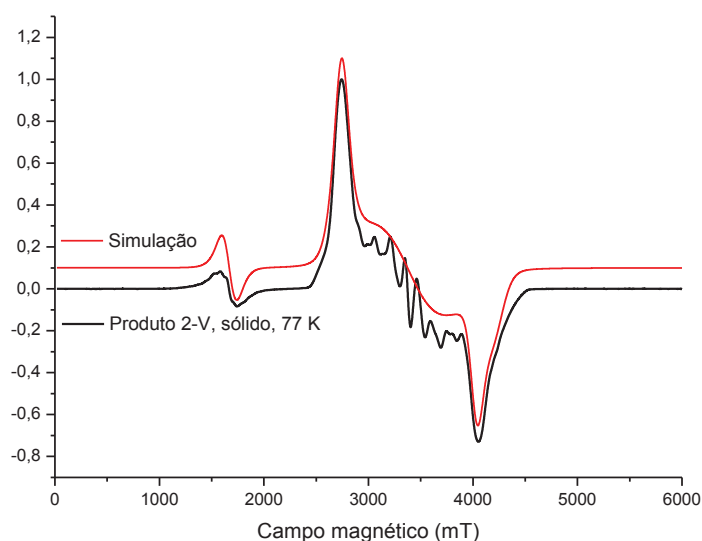


Figura 24 – Espectro de EPR registrado para os cristais pulverizados de **2-V** a 77 K.

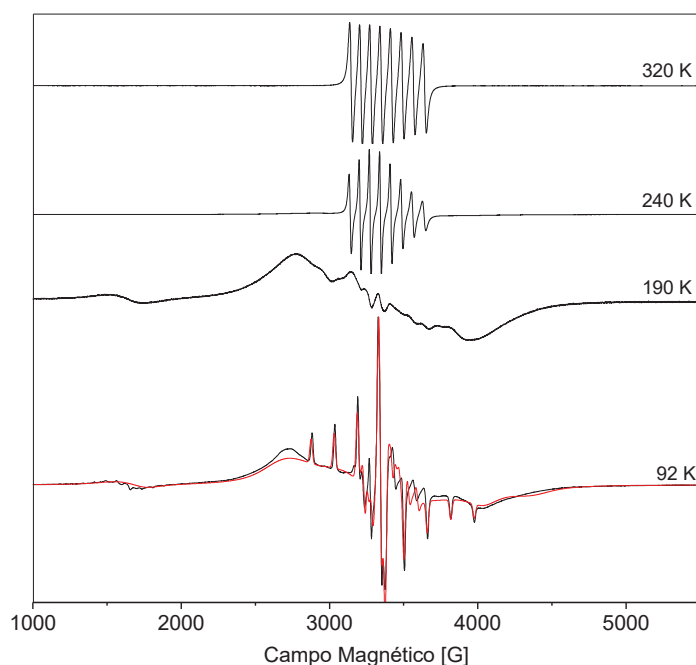


Figura 25 – Espectros de EPR registrado para uma solução do produto **2-V** em tolueno ( $10 \text{ mmol L}^{-1}$ ), em diversas temperaturas.

O abaixamento da temperatura, por sua vez, leva a mudanças drásticas no perfil espectral de **2-V**. Na temperatura de 190 K, próximo ao ponto de congelamento do solvente, observa-se o aparecimento de duas linhas alargadas: uma de maior intensidade centrada em aproximadamente 3300 G, juntamente com um sinal fraco que ocorre na metade do valor de campo da linha central (cerca de 1600 G). Esta mudança pode ser atribuída à formação de uma espécie binuclear,  $[\text{V}_2(\text{OCy})_8]$ , favorecida pelo abaixamento da temperatura. A simulação das linhas alargadas observadas na solução congelada fornece valores para os parâmetros de EPR ( $g$  e  $A$ )

que concordam com os extraídos das simulações dos espectros de **2-V** no estado sólido. Assim, as transições registradas no espectro da solução a baixa temperatura podem ser atribuídas às transições permitidas numa espécie binuclear ( $S = 1$ , linhas centrais) e a uma transição proibida, com  $\Delta M_s = \pm 2$ , que ocorre no espectro do tripleto e também é observada no espectro do produto sólido. Além destas características, o espectro de **2-V** na solução também apresenta linhas geradas pelo desdobramento hiperfino anisotrópico bem definido, bem visíveis a 92 K e também centradas em aproximadamente 3300 G (Figura 25), que possivelmente têm origem em espécies mononucleares aprisionadas no "vidro" gerado pelo congelamento do solvente.

As mudanças nos espectros de EPR com o abaixamento da temperatura acompanham de perto o comportamento termocrômico das soluções de **2-V**, como se observa também nos outros complexos binucleares – o aparecimento das linhas alargadas da espécie binuclear ocorre nas mesmas temperaturas em que as soluções se tornam fortemente amareladas. A ocorrência do termocromismo é de fato consequência direta desse equilíbrio entre espécies mono- e binucleares, conforme discutido na introdução do presente texto (conforme representado na Figura 6).

Na Tabela 8 estão reunidos os parâmetros obtidos a partir das simulações dos espectros de EPR dos alcóxidos binucleares de vanádio(IV), tanto no estado sólido quanto em solução.

Tabela 8 – Parâmetros de EPR obtidos por simulação dos espectros de alcóxidos de vanádio(IV)

Parâmetro	2-V			$[V_2(OPr^i)_8]^{27}$			$[V_2(ONep)_8]^{27}$		
	Sólido	Solução TA	Solução 77 K	Sólido	Solução TA	Solução 77 K	Sólido	Solução TA	Solução 77 K
$g_x$	1,9707	1,9794	1,9701	1,9790	1,9805	1,9709	1,9788	1,9807	1,9740
$g_y$	1,9634	1,9794	1,9522	1,9647	1,9805	1,9525	1,9797	1,9807	1,9536
$g_z$	1,9289	1,9246	1,9384	1,9289	1,9135	1,9390	1,9307	1,9262	1,9335
$A_x$ ( $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ )	-		9,664	-		11,12	-		-
$A_y$ ( $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ )	-	64,98*	44,90	-	65,00*	44,68	-	64,66*	-
$A_z$ ( $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ )	-		141,9	-		141,9	-		-
D ( $\text{cm}^{-1}$ )	0,0637	-	0,0751	0,0660	-	0,0682	0,0692	-	0,0772
E ( $\text{cm}^{-1}$ )	0,0174	-	0,0137	0,0173	-	0,0149	0,0142	-	0,0140

\* Somente o parâmetro  $A_{\text{iso}}$  foi extraído das simulações.

#### 5.4. Medidas de susceptibilidade magnética do produto 2-V

Curvas de  $\chi_M$  versus T foram registradas para **2-V** por magnetometria SQUID. Os gráficos de  $\chi_M$  e  $\chi_M T$  versus T são apresentados na Figura 26. Tanto pela variação de  $\chi_M$  quanto pela de  $\chi_M T$  com a temperatura, observa-se para o complexo um comportamento antiferromagnético característico.<sup>82</sup> Até a temperatura de 8 K, a susceptibilidade magnética apresenta o comportamento paramagnético normal, aumentando exponencialmente com a diminuição da temperatura. À temperatura de 8 K a susceptibilidade atinge um máximo, e o resfriamento até 2 K leva a uma queda expressiva no seu valor. Já a curva do produto  $\chi_M T$  decresce conforme a temperatura diminui, sendo que o decréscimo é mais acentuado em temperaturas inferiores a 20 K, até atingir um valor quase nulo na temperatura de 2 K. Esse comportamento evidencia um estado fundamental  $S = 0$  para o complexo binuclear.

Para o tratamento teórico dos dados, utilizou-se o Hamiltoniano de troca do modelo isotrópico de Heisenberg (Equação 4).<sup>83</sup> O ajuste da susceptibilidade, foi feito através da equação de Bleaney-Bowers<sup>84</sup> para dímeros magneticamente acoplados, com modificações para considerar impurezas paramagnéticas mononucleares e interações intermoleculares (Equação 5). Os parâmetros de melhor ajuste, tanto para **2-V** quanto para os outros alcóxidos binucleares sintetizados pelo nosso grupo de pesquisa encontram-se na Tabela 9.

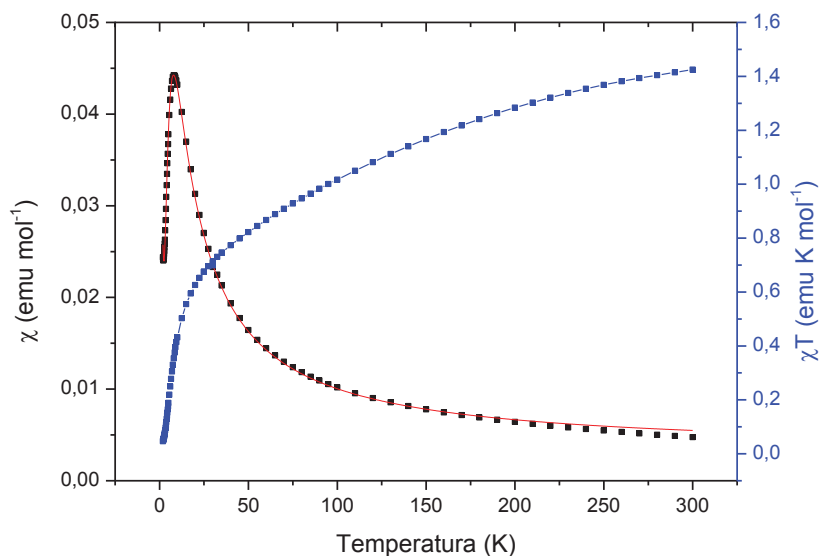


Figura 26 – Gráficos de  $\chi$  vs T (pontos pretos) e  $\chi T$  vs T (pontos azuis) para o produto **2-V**. A linha vermelha foi obtida por simulação da curva de  $\chi$  vs T pelo uso da Equação 5.

$$H_{ex} = -2J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad [4]$$

$$\chi = (1 - \rho) \left[ \frac{2Ng^2\mu_B^2}{3k(T-\theta)} \right] \left[ 1 + \frac{\exp(-2J/kT)}{3} \right]^{-1} + \rho \left[ \frac{2Ng'^2\mu_B^2}{3kT} \right] + N\alpha \quad [5]$$

A equação de ajuste apresenta um termo devido à contribuição para a susceptibilidade das populações dos estados gerados pelo acoplamento de troca ( $2J$ , que gera estados com  $S_{\text{total}} = 0$  e  $1$ ; Equação 4) entre os spins de cada centro metálico. Este termo apresenta uma correção  $\rho$ , referente à impureza do complexo no estado cristalino. As impurezas foram consideradas como sendo paramagnetos normais ( $g' = 2$ ) mononucleares, cuja natureza pode ser atribuída à existência de moléculas binucleares desacopladas (através de pequenas variações na estrutura induzidas por pressões de empacotamento), ou pequenas quantidades de compostos mononucleares, que não são detectáveis pela cristalografia mas podem se encontrar aprisionados na rede. Também foi considerado um termo para o paramagnetismo independente da temperatura ( $N\alpha$ ).<sup>47</sup> Por fim, adicionou-se uma pequena correção com base em uma interação antiferromagnética intermolecular (parâmetro de campo médio de Weiss,  $\theta$ ). Esta última correção é pequena em magnitude e provém de uma interação dipolar, de natureza antiferromagnética, entre os dímeros presentes na estrutura cristalina. A distância média, intermolecular, dos centros de vanádio(IV) nas

moléculas mais próximas entre si na estrutura de cada um dos dímeros se encontra em 10,5 Å (R = Pr<sup>i</sup>), 10,6 Å (R = Cy), e 11,1 Å (R = Nep). Não se observa, no complexo **2-V**, a ocorrência de interações intermoleculares, mas com R = Pr<sup>i</sup> e Nep, observa-se contatos entre os grupos alcóxido terminais de dímeros vizinhos na estrutura cristalina. A despeito da ausência destes contatos entre os ligantes, a distância entre os centros metálicos se encontra muito próxima à registrada nos outros dois complexos, justificando a ocorrência dessa mesma interação no caso do dímero **2-V**.

Tabela 9 – Parâmetros de melhor ajuste das curvas de susceptibilidade magnética de alcóxidos de vanádio(IV) não oxo<sup>27</sup>

	<b>2-V</b>	<b>[V<sub>2</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>6</sub>]</b>	<b>[V<sub>2</sub>(ONep)<sub>6</sub>]</b>
<b>g</b>	1,97±0,02	1,939±0,005	1,82±0,01
<b>J (cm<sup>-1</sup>)</b>	-4,21±0,07	11,4±0,3	21±2,1
<b>θ (K)</b>	-2,1±0,3	-0,118±0,008	-0,02±0,02
<b>ρ</b>	0,0544±6.10 <sup>-4</sup>	0,16±0,02	0±0,1
<b>N<sub>α</sub> (10<sup>-4</sup> emu mol<sup>-1</sup>)</b>	33±1	4,7±0,1	9,6±0,1
<b>R<sup>2</sup></b>	0,99892	0,98882	0,87494

A disparidade entre o comportamento de  $\chi_M$  observado em **2-V** e aquele registrado para os outros dímeros também é notável. Enquanto **2-V** apresenta antiferromagnetismo fraco, os complexos com neopentóxido e isopropóxido como ligantes apresentam perfis de susceptibilidade magnética compatíveis com a presença de troca ferromagnética fraca. Não se esperaria, em uma primeira análise, que três complexos estruturalmente tão semelhantes apresentassem comportamentos magnéticos distintos.

Partindo dos dados estruturais disponíveis, ainda não é possível traçar nenhuma correlação entre parâmetros de ligação (como distâncias e ângulos de ligação V–O ao longo das pontes alcóxido, por exemplo) e o comportamento magnético destes dímeros. Correlações magnetoestruturais são muito bem desenvolvidas para oxocomplexos de V<sup>IV</sup>,<sup>14,39-46</sup> mas, para vanádio(IV) não oxo, o número de compostos caracterizados estrutural e magneticamente ainda é extremamente pequeno para permitir o estabelecimento de comparações significativas. De qualquer forma, a natureza antiferromagnética do acoplamento no dímero **2-V** sugere que os fatores que determinam a natureza da interação de troca em complexos com o arcabouço estrutural [V<sub>2</sub>(μ-OR)<sub>2</sub>(OR)<sub>6</sub>] são sutis e mereceriam investigações mais profundas.

O valor de  $\chi T$  registrado para **2-V** a 300 K é igual a 1,42 emu K mol<sup>-1</sup>, surpreendentemente maior do que o esperado para uma espécie contendo dois spins  $S = 1/2$  desacoplados ( $\chi T = 0,75$  emu K mol<sup>-1</sup>).<sup>47</sup> Este resultado é um forte indicativo de contribuição orbital para a susceptibilidade magnética do dímero.

Conforme apresentado na seção 1.3 desta dissertação, os trabalhos de Greene, Wood e Deeth sugerem que descrições da estrutura eletrônica de complexos d<sup>1</sup> em geometria bipiramidal trigonal distorcida se beneficiariam deste estudo mais detalhado.<sup>48,49</sup> Caso a existência de momento angular orbital (não eliminado pelo campo ligante) contribua significativamente para o desdobramento de campo zero nestes complexos, fazendo-o consideravelmente grande, pode-se abrir novas possibilidades de síntese de *single-molecule magnets* em que centros de vanádio(IV) não oxo em geometria BPT funcionem como unidades construtoras. Estas últimas, combinadas com outros centros metálicos tão ou mais anisotrópicos, poderiam gerar novos SMM que explorem a contribuição orbital como fonte de anisotropia magnética.

### 5.5. Caracterização do comportamento termocrômico em solução do produto **2-V**

O produto **2-V** apresentou um comportamento espectroscópico na região do UV-visível semelhante aos de seus análogos estruturais em solução,<sup>27</sup> compatível com a existência de um equilíbrio de agregação e desagregação molecular que é observado, em nível macroscópico, pela mudança evidente na cor das soluções do complexo em diferentes temperaturas.

As soluções de **2-V** em hexano, tolueno e thf apresentam cor azul à temperatura ambiente. Seu resfriamento leva à passagem do azul ao verde entre -13 e -33 °C, e do verde ao amarelo na faixa de -33 °C a -40 °C (Figura 27). Como já descrito anteriormente (seção 5.3 desta dissertação, Figura 25), os estudos por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica mostraram a presença de espécies magneticamente distintas nestas soluções, cuja formação e desaparecimento dependem da temperatura. A simulação dos espectros de EPR reforça, para o produto **2-V**, a proposta feita anteriormente para descrever o comportamento dos dois outros dímeros de vanádio(IV) isoestruturais.<sup>27</sup>



Figura 27 – Mudança de cor nas soluções de **2-V** em hexano, nas temperaturas de 300 K (azul), 250 K (verde) e 230 K (amarelo).

Através da quantificação, pela lei de Lambert-Beer, das espécies espectroscopicamente distintas que se interconvertem com a variação de temperatura, foi possível determinar constantes de equilíbrio de dimerização nas soluções de cada um dos três alcóxidos que apresentaram esse comportamento.<sup>25,27</sup>

Os espectros eletrônicos das soluções do produto **2-V**, registrados em diferentes temperaturas, estão representados na Figura 28. O experimento apresentado nesta figura foi repetido para diferentes concentrações do complexo, gerando resultados proporcionais, para permitir a determinação da absorvidade molar das espécies químicas em equilíbrio.

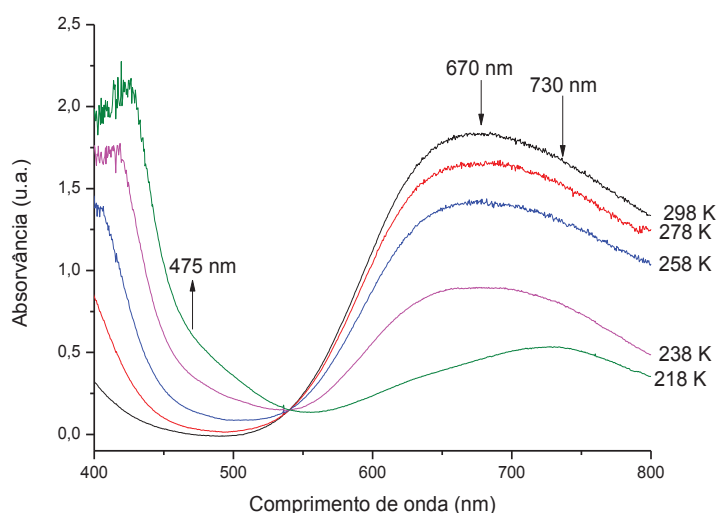


Figura 28 – Espectros eletrônicos registrados para **2-V** dissolvido em hexano ( $11,7 \text{ mmol L}^{-1}$ ). As setas indicam o sentido da mudança nas absorvâncias com a redução da temperatura da solução.

Para os espectros registrados em temperaturas mais altas (superiores a 280 K), observa-se um perfil espectral semelhante ao observado para o complexo

[V(OBu<sup>t</sup>)<sub>4</sub>], que é mononuclear.<sup>24</sup> Há uma banda alargada, centrada em aproximadamente 670 nm, com um ombro em aproximadamente 750 nm. Esta banda de absorção apresenta um valor de absorvidade molar compatível com uma transição de campo ligante ( $\varepsilon = 20,4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) e pode ser atribuída às transições  $^2B(d_{x^2-y^2}) \rightarrow ^2E(d_{xz}, d_{yz})$  e  $^2B(d_{x^2-y^2}) \rightarrow ^2B(d_{xy})$  em uma espécie d<sup>1</sup> mononuclear de simetria S<sub>4</sub>.<sup>30</sup> Além disso, se observa uma banda intensa, com máximo no ultravioleta, atribuída a uma transição de transferência de carga do ligante para o metal.

O perfil espectral muda em temperaturas mais baixas. Observa-se uma redução gradual na intensidade da banda alargada em 650 nm, com a aparição de uma segunda banda com máximo na região do ultravioleta, a qual, para o [V<sub>2</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>8</sub>] e o [V<sub>2</sub>(ONep)<sub>8</sub>], também apresenta um valor de  $\varepsilon$  compatível com uma transição d-d. A posição exata desta banda para **2-V** não pôde ser determinada, por estar encoberta pelas transições de transferência de carga. Neste caso o coeficiente de absorvidade molar foi calculado tentativamente para o comprimento de onda de 386 nm, o que pode ter levado a determinações menos precisas da concentração da espécie binuclear. Esta afirmativa baseia-se na comparação com os cálculos feitos para o isopropóxido e o neopentóxido de vanádio(IV), que apresentaram bandas de absorção bem definidas para as espécies diméricas (como demonstrado na Figura 9).<sup>27</sup>

A sobreposição dos espectros registrados para **2-V** em diversas temperaturas mostra que há um ponto isosbético em aproximadamente 550 nm, que sugere que há ao menos duas espécies distintas em interconversão na solução. O comportamento é perfeitamente reversível, assim como o que se observa para o isopropóxido e o neopentóxido de vanádio(IV).<sup>25</sup> A partir da determinação das absorvidades molares de cada espécie (mononuclear a altas temperaturas e binuclear em temperaturas baixas), foi possível quantificar a concentração de cada uma delas no equilíbrio, e calcular as constantes de equilíbrio para cada temperatura, com base na Equação 6. A formulação da constante para o equilíbrio proposto é descrita na Equação 7.



$$K_{eq} = \frac{[\text{V}_2(\text{OCy})_8]}{[\text{V}(\text{OCy})_4]^2} \quad [7]$$



Procedeu-se então a um tratamento dos dados obtidos nas várias temperaturas pela lei de Van't Hoff, de acordo com a Equação 8 abaixo. O gráfico de  $\ln K_{eq}$  em função de  $1/T$  é apresentado na Figura 29.

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad [8]$$

Na Tabela 10 estão reunidos os parâmetros termodinâmicos calculados para o equilíbrio de dimerização apresentado pelos alcóxidos binucleares de vanádio(IV) em solução (Equação 6). Observa-se que os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  são condizentes com um equilíbrio de dimerização. Valores negativos de  $\Delta H^\circ$  seriam esperados pela formação de novas ligações químicas (estabelecimento das pontes  $\mu$ -OR). Além disso, a diminuição do número de moléculas em solução, resultado da agregação de duas moléculas monoméricas para a formação de um dímero, é compatível com uma variação de entropia também negativa. Finalmente, o aumento nos valores das constantes de equilíbrio com a diminuição de temperatura concorda com um processo direto exotérmico (Equação 6), o que seria esperado para o fenômeno de agregação molecular proposto.

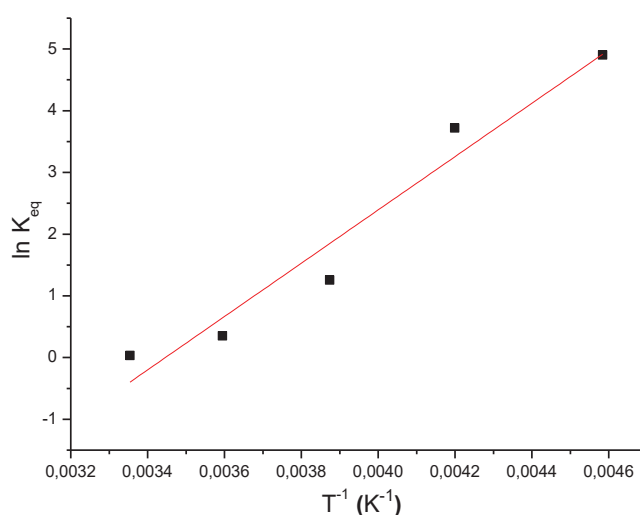


Figura 29 – Gráfico de  $\ln K_{eq}$  versus  $1/T$  para o equilíbrio de dimerização de **2-V** em solução.

Tabela 10 – Parâmetros termodinâmicos para o equilíbrio de dimerização em alcóxidos de vanádio(IV)<sup>27</sup>

Temperatura (K)	<b>2-V</b>	Valores de K <sub>eq</sub>	
		[V <sub>2</sub> (OPr <sup>i</sup> ) <sub>8</sub> ] <sup>27</sup>	[V <sub>2</sub> (ONep) <sub>8</sub> ] <sup>27</sup>
293,15	1,0	*	13,9
273,15	1,4	56,5	35,8
253,15	3,5	94,0	98,7
233,15	41,3	250,6	250,0
213,15	134,5	631,6	*
ΔH° (kJ mol <sup>-1</sup> )	-35,9	-20,0	-26,6
ΔS° (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	-123,8	-40,2	-67,9
ΔG° (kJ mol <sup>-1</sup> ) a 273,15 K	-2,1	-9,0	-8,1

\* Valores fora do intervalo de linearidade das leis de Lambert-Beer ou Van't Hoff.

Todos os parâmetros termodinâmicos calculados para o neopentóxido e o isopropóxido de vanádio(IV) estão próximos entre si, o que é compatível com a similaridade estrutural que os dois complexos apresentam. Contudo, os valores determinados para o produto **2-V** podem incorporar erros devido à dificuldade de quantificação da espécie binuclear já mencionada anteriormente.

## 5.6. Considerações finais sobre a síntese descrita neste capítulo

A síntese do tetra(ciclo-hexanóxido) de vanádio foi bem-sucedida, com a obtenção de um complexo com o arcabouço binuclear [V<sub>2</sub>(μ-OR)<sub>2</sub>(OR)<sub>6</sub>] (R = Cy), isoestrutural aos dois outros dímeros com R = Pr<sup>i</sup> ou Nep.<sup>27</sup> O estudo das propriedades magnéticas no produto **2-V**, no entanto, mostrou que o comportamento registrado desta classe de compostos não é tão simples quanto se poderia imaginar, visto que o complexo descrito neste capítulo apresenta acoplamento antiferromagnético, enquanto o tetraisopropóxido e o tetraneopentóxido de vanádio apresentam ambos interações de troca ferromagnéticas.

A comportamento antiferromagnético de **2-V** sugere que, a despeito das similaridades estruturais que esse complexo apresenta quando comparado aos seus análogos, há um ajuste fino da geometria molecular que é capaz de alterar a natureza da interação de troca magnética. Pequenas variações nos ângulos e distâncias de ligação, induzidos pelo emprego de ligantes com diferentes volumes estéreos poderia levar à mudança na natureza da interação de troca entre os centros metálicos, de antiferro- a ferromagnética. A definição exata de como a geometria em torno dos

centros metálicos afeta esta interação é um dos objetivos do presente trabalho e necessita da preparação e caracterização de outras moléculas que apresentem o mesmo arcabouço.

## 6. TENTATIVA DE SÍNTESE DO CICLO-HEXILMETÓXIDO DE VANÁDIO(IV) - CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS 3-V1 E 3-V2

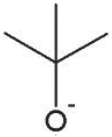
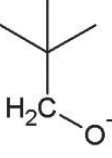
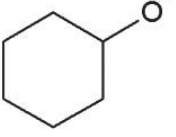
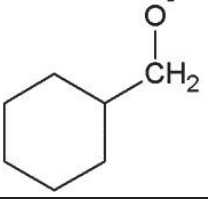
Com base no sucesso obtido na preparação de um análogo dos alcóxidos binucleares de vanádio(IV) do tipo  $[V_2(\mu-OR)_2(OR)_6]$  utilizando ciclo-hexanóxido como ligante, decidiu-se tentar a síntese de um novo complexo com um ligante semelhante. O interesse inicial residia na obtenção de um número maior de compostos que apresentassem o comportamento termocrômico descrito na seção 5.5 deste documento. Posteriormente, em vista dos interessantes resultados das investigações acerca do comportamento magnético apresentado por esta classe de compostos, a possibilidade de síntese de análogos dos complexos binucleares se tornou ainda mais motivadora.

Com base nas experiências sintéticas anteriores, sabia-se que o uso de álcoois volumosos que apresentam grupos espaçadores (como metilenos) entre a hidroxila e o restante da cadeia carbônica poderia favorecer a formação de dímeros. O principal exemplo conhecido era do neopentóxido, que contém uma *terc*-butila volumosa, mas separada do átomo doador do ligante por um grupo  $CH_2$ . O uso deste ligante, diferentemente do *terc*-butóxido, possibilitou a obtenção de um complexo binuclear no estado sólido,  $[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$ , que apresenta o equilíbrio de dimerização observado nos análogos contendo ligantes menos volumosos, com as vantagens da proteção frente a processos de micro-hidrólise e da solubilidade mais alta em solventes orgânicos.

Decidiu-se então tentar a síntese de um alcóxido homoléptico de vanádio(IV) contendo um ligante semelhante ao ciclo-hexanóxido, mas com um grupo espaçador entre o átomo doador e a unidade volumosa da cadeia (Tabela 11, complexo com ciclo-hexilmetóxido como ligante).

Entretanto, o isolamento de dois produtos cristalinos na tentativa de síntese do complexo  $[V(OCH_2Cy)_4]_n$ , e somente após muito tempo em repouso à temperatura ambiente, mostrou que o complexo homoléptico apresenta propriedades que tornam sua síntese mais desafiadora do que a dos outros complexos desta classe já descritos pelo nosso grupo de pesquisa.<sup>25,27</sup>

Tabela 11 – Comparação entre características estruturais e propriedades termocrômicas de alcóxidos homolépticos de vanádio(IV)

Pré-ligante	Estrutura	Complexo homoléptico	Observações
<i>tert</i> -Butóxido		$[V(Obu^t)_4]$	Não apresenta termocromismo nem equilíbrio de dimerização em solução
Neopentóxido		$[V_2(\mu-ONep)_2(ONep)_6]$	Termocrômico; Apresenta equilíbrio de dimerização em solução
Ciclo-hexanóxido		$[V_2(\mu-OCy)_2(OCy)_6]$	Termocrômico; Apresenta equilíbrio de dimerização em solução
Ciclo-hexilmetóxido		$[V_2(\mu-OCH_2Cy)_2(OCH_2Cy)_6]?$	A ser investigado

### 6.1. Estudos de solubilidade dos produtos 3-V1 e 3-V2

Observou-se que os cristais azuis e verdes têm solubilidades muito próximas, impossibilitando sua separação por filtração e recristalização. A solubilidade foi inicialmente testada em solventes apróticos, pois solventes próticos poderiam protonar e deslocar os ligantes ciclo-hexilmetóxido nos produtos. Assim, os testes de solubilidade foram feitos com hexano, tolueno, thf, diclorometano, acetato de etila e acetonitrila, sendo que ambos os produtos mostraram-se solúveis em todos os casos. Dentre os solventes próticos testados, somente o metanol foi capaz de realizar alguma separação, solubilizando os cristais azuis (**3-V2**). Contudo, os cristais verdes assim isolados mostraram a deposição de um sólido branco após a secagem, o que impossibilitou a sua análise posterior porque os cristais são muito finos, estavam disponíveis em pequena quantidade e ficaram cobertos pelo sólido branco.

## 6.2. Estudos por FTIR

Devido à impossibilidade de se separar os produtos **3-V1** e **3-V2**, as análises foram feitas com a mistura de cristais. O espectro de FTIR registrado se encontra na Figura 30. Nele observou-se uma banda bem visível em  $3345\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída a estiramentos de ligações O–H envolvidas em ligações de hidrogênio, como sugerido pela largura da banda. Esta absorção é indicativa da presença do ciclo-hexilmetanol em um dos produtos, seja como ligante ou como solvente de cristalização. Há também a possibilidade de ter ocorrido micro-hidrólise no líquido-mãe, devido ao extensivo *work-up* da mistura de reação e ao longo tempo necessário para a formação dos produtos **3-V1** e **3-V2**.

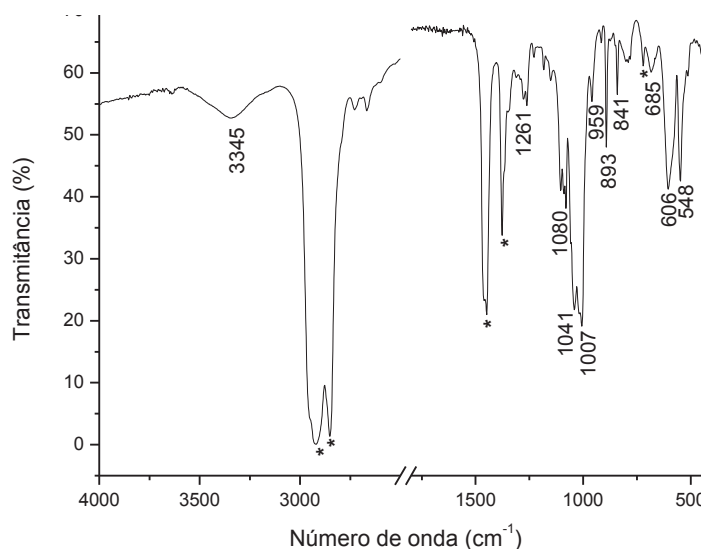


Figura 30 – Espectros de absorção na região do infravermelho para os produtos **3-V1** e **3-V2**.

São observadas também vibrações do esqueleto carbônico do grupo ciclo-hexilmetil em  $1261$ ,  $893$  e  $841\text{ cm}^{-1}$ , que sugerem a presença deste grupo na estrutura de pelo menos um dos produtos, **3-V1** e/ou **3-V2**. A ausência de outras bandas características do espectro do ciclo-hexilmetanol (bandas normalmente muito alargadas em  $793$  e  $642\text{ cm}^{-1}$ )<sup>85</sup> sugere que o álcool não esteja livre como impureza no sólido, mas sim que esteja compondo a rede cristalina de um dos produtos.

O conjunto de três bandas em  $1080$ ,  $1041$  e  $1007\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído a estiramentos de ligações C–O de grupos alcóxidos coordenados a centros metálicos.<sup>37,76</sup>

O desenvolvimento da síntese sugeriu a ocorrência de reações paralelas que resultaram na formação dos dois produtos. As cores dos cristais já sugerem isso: todos os tetra-alcóxidos homolépticos de vanádio(IV) não oxo já relatados na literatura e que ocorrem em estado sólido apresentam cor verde, marrom ou amarela,<sup>21,25,27</sup> com exceção do 1-adamantóxido de vanádio(IV), que é um sólido cristalino azul mas é mononuclear, ao passo que os outros são bi- ou trinucleares. Contudo, um dos produtos da reação com o ciclo-hexilmetóxido de lítio é azul (produto **3-V2**), embora fosse esperado que um alcóxido homoléptico de vanádio(IV) com este ligante fosse binuclear e se apresentasse como um sólido de cor próxima à verde. Desta forma, pensou-se na ocorrência de micro-hidrólise como uma hipótese adequada para justificar o isolamento do produto **3-V2**. Apesar disso, não foi possível evidenciar inequivocamente a presença de grupos  $\text{VO}^{2+}$  no espectro da mistura de sólidos **3-V1** e **3-V2**. A banda em  $959\text{ cm}^{-1}$  poderia ser atribuída ao estiramento da ligação  $\text{V}=\text{O}$ , mas sua intensidade é muito baixa. Além disso, a presença de uma absorção em  $955\text{ cm}^{-1}$  no espectro do ciclo-hexilmetanol puro põe tal atribuição em dúvida. Já a banda em  $1007\text{ cm}^{-1}$ , atribuída acima a  $\nu(\text{C}-\text{O})$  do alcóxido ou álcool coordenado, também poderia ter sido gerada pelo modo vibracional  $\nu(\text{V}=\text{O})$ , mas esta atribuição não é inequívoca.

Por fim, as três bandas na região de energia mais baixa ( $685$ ,  $606$  e  $548\text{ cm}^{-1}$ ) poderiam ser atribuídas a estiramentos de ligação  $\text{V}-\text{OR}$ . A presença desta quantidade de bandas sugeriria pelo menos dois ambientes químicos para os alcóxidos coordenados.<sup>76</sup> Isso se observa para os complexos do tipo  $[\text{V}_2(\mu\text{-OR})_2(\text{OR})_6]$ ,  $\text{R} = \text{Cy}$ ,  $\text{Nep}$  ou  $\text{Pr}^i$ , nos espectros dos quais pode-se observar estiramentos referentes a ligações  $\text{V}-\text{OR}$  em que os ligantes alcóxidos associam-se ao metal em modos de ligação terminal e em ponte.

### 6.3. Estudos por DRX de monocristal

Foram feitas coletas de dados tanto para os cristais verdes (**3-V1**) quanto para os azuis (**3-V2**). No entanto, a resolução da estrutura do produto **3-V1** não foi possível, devido à geminação de cristais e problemas de desordem. A resolução da estrutura de **3-V2**, por outro lado, foi possível. Os dados cristalográficos de coleta e os parâmetros estruturais selecionados se encontram nas Tabelas 12 e 13, respectivamente. A representação ORTEP da estrutura molecular de uma das moléculas presentes na cela unitária é apresentada na Figura 31.

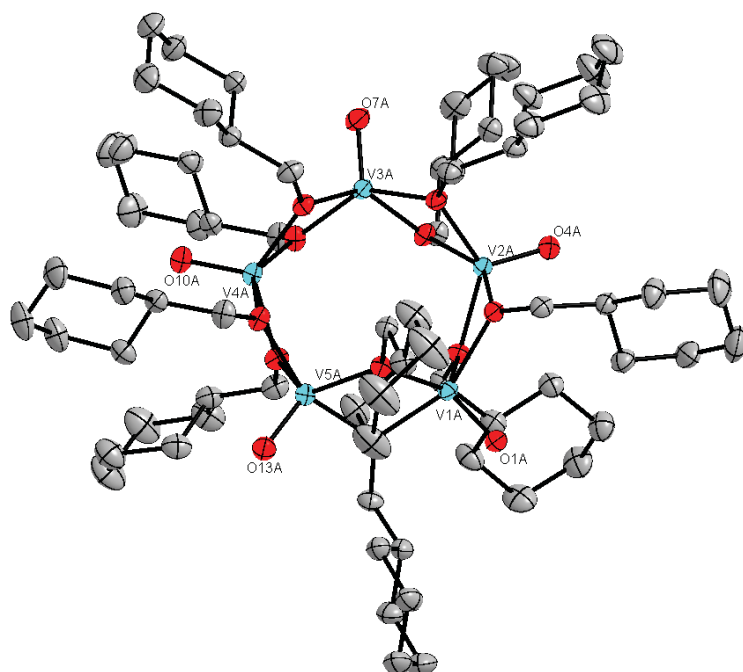


Figura 31 – Diagrama de elipsoides da estrutura molecular de **3-V2**. Os elipsoides térmicos estão representados com 50% de probabilidade de deslocamento.

O complexo cristalizou no sistema triclinico, em grupo espacial  $P-1$ . A cela unitária contém quatro moléculas independentes mas quimicamente equivalentes em sua unidade assimétrica (oito moléculas na cela inteira). Apenas duas delas não apresentam qualquer desordem nas posições dos anéis ciclo-hexila. A Figura 31 contém a representação da molécula que apresentou parâmetros de deslocamento térmico mais baixos e nenhuma desordem.



Tabela 12 – Informações sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura do complexo  $[\text{V}_5\text{O}_5(\mu\text{-OCH}_2\text{Cy})_{10}]$  (**3-V2**)

Fórmula empírica	$\text{C}_{70}\text{H}_{130}\text{O}_{15}\text{V}_5$
Massa molar	1466,44 g mol <sup>-1</sup>
Temperatura	150 K
Comprimento de onda	1,54184 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensões de cela unitária	$a = 12,1015(1) \text{ Å}$ $\alpha = 86,139(1)^\circ$ $b = 35,8825(4) \text{ Å}$ $\beta = 89,814(1)^\circ$ $c = 36,2749(4) \text{ Å}$ $\gamma = 88,461(1)^\circ$
Volume	15710,3(3) Å <sup>3</sup>
Z	8
Densidade calculada	1,24 Mg m <sup>-3</sup>
Coeficiente de absorção	5,27 mm <sup>-1</sup>
F(000)	6280
Tamanho do cristal	0,16 x 0,14 x 0,1 mm
Faixa de coleta de dados (ângulo $\theta$ )	2,5 a 70,8°
Faixa de coleta de dados (índices h, k e l)	$-14 \leq h \leq 14, -44 \leq k \leq 43, -44 \leq l \leq 44$
Reflexões coletadas	311534
Reflexões independentes	58610 [R(int) = 0,037]
Correção por absorção	Multi-scan (SADABS; Bruker, 2009)
Transmissão mínima e máxima	0,636 and 0,753
Método de refinamento	Mínimos quadrados com matriz completa em $F^2$
Dados/restrições/parâmetros	58610 / 223 / 3350
Índices R finais [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0318, wR_2 = 0,0957$
Parâmetros residuais máximos do mapa de Fourier após refinamento	1,31 and -1,06 e.Å <sup>-3</sup>

O produto **3-V2** consiste de um complexo pentanuclear de oxovanádio(IV). Cada centro metálico é pentacoordenado, apresentando ambientes de coordenação ligeiramente distintos entre si. De acordo com o parâmetro  $\tau$  descrito por Cornman *et al.* (Figura 23),<sup>78</sup> a geometria de coordenação varia de piramidal de base quadrada ligeiramente distorcida (V2A, V3A e V4A) até o ponto médio entre piramidal de base quadrada e bipiramidal trigonal (V1A e V5A). Os centros metálicos são unidos por pontes  $\mu\text{-OCH}_2\text{Cy}$ . Cada átomo de vanádio está ligado a quatro ligantes ciclohexilmetóxido em ponte, formando um sistema de cinco anéis  $\text{V}_2\text{O}_2$  associados entre si pelo compartilhamento dos átomos metálicos (Figura 32). Os comprimentos de ligação  $\text{V}-(\mu\text{-O})$  são próximos àqueles registrados para outros oxoalcóxidos polinucleares de vanádio(IV).<sup>14,39,44,86</sup>

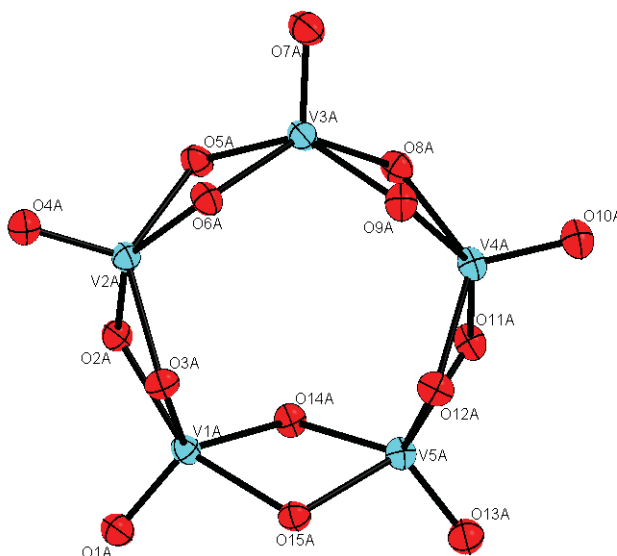


Figura 32 – Representação do ambiente de coordenação dos centros de vanádio(IV) em uma das moléculas do produto **3-V2**.

A Figura 32 apresenta apenas o ambiente de coordenação dos centros metálicos na estrutura do produto **3-V2**. Pode-se observar que, a despeito da baixa simetria de cristalização, há simetria na molécula em si. Assim, ao se comparar os parâmetros estruturais em torno dos centros metálicos, pode-se fazer uma aproximação da microsimetria da molécula para  $C_{2v}$ . Neste caso, a molécula apresentaria os seguintes elementos de simetria: (i) um eixo rotacional próprio de ordem 2 passando pelo átomo V3A até a centróide do anel formado pelos átomos V1A, V5A, O14A e O15A; (ii) um plano de reflexão contendo todos os átomos de vanádio(IV) e dividindo os anéis  $V_2O_2$  ao meio; (iii) um segundo plano de reflexão contendo os átomos V3A, O7A, O14A e O15A.

Uma microsimetria  $C_{2v}$  para o complexo imporia três tipos de átomo de vanádio equivalentes por simetria: (i) V3A, (ii) V2A e V4A, (iii) V1A e V5A. De fato, os parâmetros estruturais dos centros metálicos sugerem a validade desta aproximação. Para ilustrar isso, pode-se considerar os parâmetros  $\tau$  calculados para a molécula, que podem ser divididos entre três grupos principais: 0,018 (V3A), 0,29 e 0,33 (V2A e V4A, respectivamente) e 0,49 e 0,51 (V1A e V5A, respectivamente).

A Figura 33 contém uma representação da estrutura de anéis  $V_2O_2$  em **3-V2**, com o eixo  $C_2$  idealizado perpendicular ao plano da imagem.

Tabela 13 – Parâmetros estruturais selecionados para  $[V_5O_5(\mu-OCH_2Cy)_{10}]$  (Produto 3-V2)

<b>Comprimentos de ligação (Å)</b>		
V–O (V=O)	V1A—O1A	1,5923(16)
	V2A—O4A	1,5882(16)
	V3A—O7A	1,5873(16)
	V4A—O10A	1,5895(16)
	V5A—O13A	1,5908(16)
V–O ( $\mu$ -OR)	V1A—O2A	2,0003(15)
	V1A—O3A	1,9702(16)
	V1A—O14A	1,9743(15)
	V1A—O15A	1,9950(15)
	V2A—O2A	2,0051(16)
	V2A—O3A	1,9854(15)
	V2A—O5A	1,9716(15)
	V2A—O6A	1,9927(16)
	V3A—O5A	1,9922(16)
	V3A—O6A	1,9875(15)
	V3A—O8A	1,9897(16)
	V3A—O9A	1,9790(16)
	V4A—O8A	1,9734(16)
	V4A—O9A	2,0003(16)
	V4A—O11A	2,0092(16)
	V4A—O12A	1,9720(16)
	V5A—O11A	1,9971(15)
	V5A—O12A	1,9555(16)
	V5A—O14A	1,9803(15)
	V5A—O15A	2,0007(15)
C–O ( $\mu$ -OR)	O2A—C1A	1,438(3)
	O3A—C8A	1,434(3)
	O5A—C15A	1,431(3)
	O6A—C22A	1,435(3)
	O8A—C29A	1,436(3)
	O9A—C36A	1,435(3)
	O11A—C43A	1,439(3)
	O12A—C50A	1,435(3)
	O14A—C57A	1,435(2)
	O15A—C64A	1,433(3)
V...V	V1A—V2A	3,1293(5)
	V1A—V5A	3,1077(5)
	V2A—V3A	3,1099(5)
	V3A—V4A	3,1184(5)
	V4A—V5A	3,1067(5)
<b>Ângulos de ligação (°)</b>		
V–O–V	V1A–O2A–V2A	121,9(1)
	V1A–O3A–V2A	104,57(8)
	V1A–O14A–V5A	103,63(8)
	V1A–O15A–V5A	102,08(8)
	V2A–O5A–V3A	103,31(8)
	V2A–O6A–V3A	102,77(8)
	V3A–O8A–V4A	103,76(8)
	V3A–O9A–V4A	103,16(8)
	V4A–O11A–V5A	101,68(8)
	V4A–O12A–V5A	104,48(8)
	O1A–V1A–O2A	102,29(8)
O <sub>oxo</sub> –V–O( $\mu$ -OR)	O1A–V1A–O3A	119,42(8)
	O1A–V1A–O14A	117,02(8)
	O1A–V1A–O15A	104,56(8)
	O4A–V2A–O2A	108,33(8)

	O4A-V2A-O3A	114,71(8)
	O4A-V2A-O5A	114,78(9)
	O4A-V2A-O6A	104,00(9)
	O7A-V3A-O5A	109,8(9)
	O7A-V3A-O6A	111,26(9)
	O7A-V3A-O8A	109,96(9)
	O7A-V3A-O9A	110,33(9)
	O10A-V4A-O8A	116,44(9)
	O10A-V4A-O9A	105,14(8)
	O10A-V4A-O11A	106,49(8)
	O10A-V4A-O12A	114,04(9)
	O13A-V5A-O11A	102,96(9)
	O13A-V5A-O12A	116,43(9)
	O13A-V5A-O14A	120,59(9)
	O13A-V5A-O15A	103,78(9)
<b>Parâmetro <math>\tau^{78}</math></b>	V1A	0,49
	V2A	0,29
	V3A	0,018
	V4A	0,33
	V5A	0,51

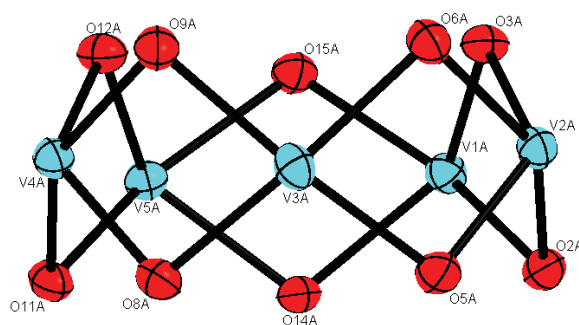


Figura 33 – Representação da estrutura de anéis  $V_2O_2$  em uma das moléculas do produto **3-V2**.

#### 6.4. Estudos por ressonância paramagnética eletrônica

Os espectros de EPR dos produtos **3-V1** e **3-V2** são complexos, pois a princípio englobam no mínimo duas espécies distintas de vanádio(IV), uma delas pentanuclear. O espectro registrado para os cristais verdes e azuis pulverizados é apresentado na Figura 34.

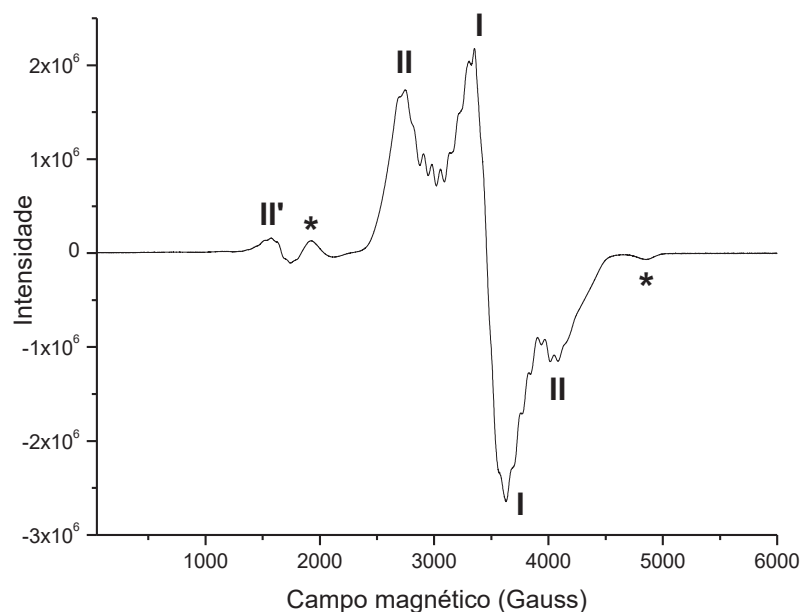


Figura 34 – Espectro de EPR registrado para os produtos **3-V1** e **3-V2** no estado sólido a 77 K.

Há uma linha central intensa (linha I, com máximo e mínimo em 3340 e 3630 G, respectivamente), alargada, ladeada por outro sinal (linha II, 2730 e 4060 G), também intenso e alargado. Também é possível observar a transição de meio campo em aproximadamente 1600 G (linha II'), juntamente com outro sinal menos intenso (1930 e 4850 G, marcado com asteriscos). O perfil espectral se assemelha ao de espécies com  $S = 1$ , como os dímeros de composição  $[V_2(\mu-OR)_2(OR)_6]$ , particularmente  $R = Cy$  e  $Nep$ , no estado sólido. Observa-se um desdobramento hiperfino parcialmente resolvido nos sinais principais (centrados em aproximadamente 3600 G), tal feição também é registrada nos espectros do dímero  $[V_2(OR)_8]$  em que  $R = Cy$  (produto **2-V**, Figura 24) e  $Nep$ .<sup>27</sup>

Os espectros da mistura de cristais registrados em solução se encontram na Figura 35 (tanto à temperatura ambiente quanto a 77 K).

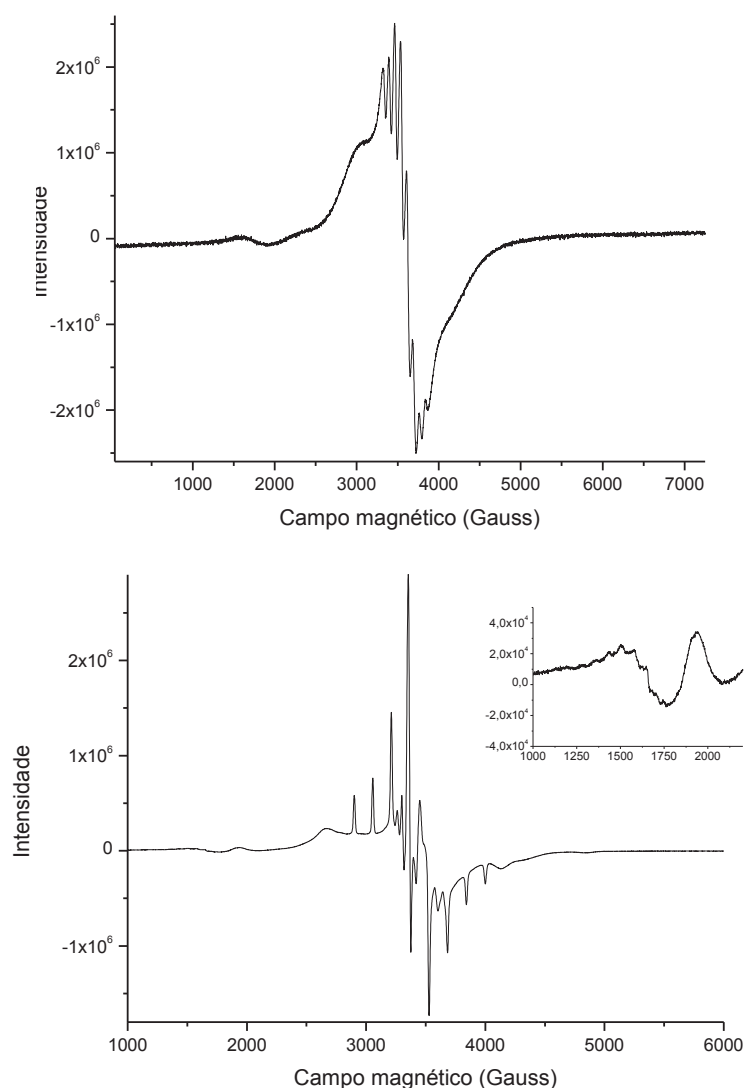


Figura 35 – Espectros de EPR registrados para os produtos **3-V1** e **3-V2** em solução com tolueno. O espectro acima corresponde ao perfil à temperatura ambiente, enquanto a figura abaixo corresponde ao espectro da solução congelada a 77 K. No canto superior direito do espectro a 77 K é apresentada a ampliação da região de 1000 a 2200 G.

No espectro registrado a partir da solução dos produtos à temperatura ambiente, observa-se um conjunto de oito linhas estreitas centrado em  $g = 1,97$ , gerado pelo acoplamento hiperfino dos momentos magnéticos de spin do elétron desemparelhado ( $S = 1/2$ ) e do núcleo de vanádio ( $^{51}\text{V}$ ,  $I = 7/2$ ). Isso é indicativo da presença de espécies mononucleares de vanádio(IV), nas quais a única interação magnética relevante seria o acoplamento hiperfino.

Contudo, sobreposto a esse conjunto de linhas hiperfinas há um sinal alargado, centrado aproximadamente em 3500 G e com uma largura de linha aproximada de 1000 G. Há também uma transição de baixa intensidade centrada em aproximadamente 1700 G, a metade do valor de campo da linha alargada central.

O espectro da solução congelada apresenta um perfil muito semelhante, embora as linhas referentes à espécie mononuclear se desdobrem pela anisotropia do tensor hiperfino no estado sólido.

O perfil das linhas alargadas, tanto à temperatura ambiente quanto a 77 K, é compatível com a presença de espécies binucleares na solução em todas as temperaturas.<sup>25,27,34</sup> Nesse caso, a linha alargada de maior intensidade (centrada em 3500 G) seria atribuída à transição permitida ( $\Delta M_S = \pm 1$ ), ao passo de que o sinal em aproximadamente 1700 G seria referente à transição proibida ( $\Delta M_S = \pm 2$ ), ambas para uma espécie com  $S_{\text{total}} = 1$ . Também é possível notar, no espectro em baixa temperatura, um ligeiro desdobramento hiperfino da linha referente à transição de meio-campo. Essa resolução parcial da interação hiperfina se observa também em espectros do alcóxido binuclear  $[V_2(\mu\text{-OPri})_2(\text{OPri})_6]$  e do polímero de vanádio(IV) e potássio,  $[\{K_2(VO)_2(OPri)_6(PrOH)_2\}_\infty]$  no estado sólido. Cabe ressaltar que este polímero é composto por unidades binucleares  $\{V_2O_2\}$  conectadas entre si por centros de potássio(I) (Figura 14).

A sobreposição do espectro da solução congelada com o espectro dos produtos no estado sólido de **3-V1** e **3-V2** revela que os perfis das linhas alargadas são muito semelhantes em ambos os casos (Figura 36), embora suas intensidades sejam naturalmente mais baixas no espectro da solução. Isso sugere que os principais sinais registrados nos espectros podem ser atribuídos à presença de uma espécie binuclear. O sinal esperado para a espécie pentanuclear não é conhecido. Entretanto, a semelhança nos perfis no estado sólido e em solução congelada é muito relevante, e sugere que o sistema não sofre uma mudança muito drástica de composição através da solubilização, além do aparecimento da espécie mononuclear.

Com base nos espectros registrados em solução e no estado sólido, é possível propor a existência de uma mistura de espécies mono- e binucleares, semelhante ao que ocorre nos complexos homolépticos de formulação  $[V_2(OR)_8]$ . Essa proposição poderia auxiliar a descrever a natureza dos cristais verdes obtidos na mistura. Esse material – cuja estrutura não pôde ser resolvida por cristalografia – poderia consistir de um complexo de fórmula  $[V_2(\mu\text{-OCH}_2\text{Cy})_2(\text{OCH}_2\text{Cy})_6]$ , espécie binuclear que se dissocia em unidades mononucleares em solução como no equilíbrio descrito pela Figura 6.

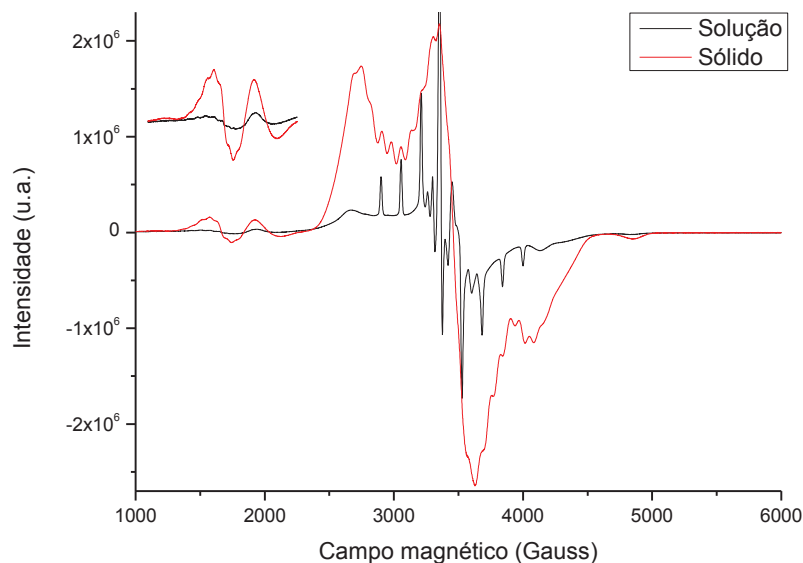


Figura 36 – Sobreposição dos espectros de **3-V1** e **3-V2** registrados tanto no estado sólido quanto em solução (a 77 K). No canto superior esquerdo encontra-se a ampliação da região entre 1000 e 2200 G.

## 6.5. Considerações finais sobre a síntese discutida neste capítulo

O objetivo inicial desta síntese, que era a obtenção de um complexo análogo a **2-V** e aos demais alcóxidos binucleares de vanádio(IV) já descritos pelo nosso grupo de pesquisa, não pôde ser atingido. Tentativas exaustivas de síntese por métodos distintos não possibilitaram o isolamento de nenhum produto puro que pudesse ser plenamente caracterizado. A obtenção dos produtos **3-V1** e **3-V2** adveio da única tentativa de síntese que levou ao isolamento de produtos sólidos e, mesmo assim, somente após muito tempo de repouso da mistura reacional à temperatura ambiente. Além disso, o produto cristalino azul (**3-V2**) é provavelmente um resultado da micro-hidrólise da mistura reacional como consequência das várias etapas de *work-up* a que esta foi submetida.

Atribui-se a dificuldade de isolamento dos produtos desta síntese à sua solubilidade muito alta em todos os solventes orgânicos utilizados. O efeito dos diferentes grupos alquil empregados na síntese de alcóxidos sobre sua solubilidade já é conhecido na literatura.<sup>68</sup> Contudo, apesar do insucesso na obtenção de um análogo dos dímeros  $[V_2(\mu\text{-OR})_2(OR)_6]$ , o isolamento do produto **3-V2**, de estrutura até



então inédita na química de oxocomplexos de vanádio(IV), constitui um resultado interessante. Este complexo de arcabouço circular, que é possivelmente um produto de micro-hidrólise de um possível alcóxido homoléptico  $[\{V(OCH_2Cy)_4\}_n]$ , certamente possui propriedades espectroscópicas e magnéticas dignas de estudo. Além disso, este arcabouço pouco comum pode ser empregado para uma série de outros propósitos, dentre eles a obtenção de complexos heterometálicos através da coordenação de outros metais aos átomos de oxigênio que fazem as ligações em ponte entre os centros de vanádio(IV) e/ou aos ligantes oxo terminais de cada grupo vanadila. Para estes estudos, precisaremos desenvolver uma rota de síntese racional para **3-V2**, que viabilize a sua utilização posterior como material de partida para outras reações.

## 7. SÍNTESE DO 1-ADAMANTÓXIDO DE VANÁDIO(IV) – CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO 4-V

A síntese do 1-adamantóxido de vanádio(IV) foi descrita na literatura por Bochmann e colaboradores em 1980,<sup>56</sup> juntamente com complexos de outros metais de transição contendo o mesmo ligante. A caracterização do composto  $[V(OAd)_4]$ , entretanto, não foi realizada tão detalhadamente quanto seria necessário para situar o complexo na série de tetra-alcóxidos de vanádio(IV) que já são bem estabelecidos na literatura, como os complexos  $[V(OMe)_4]_3$ ,  $[V(OEt)_4]_2$ ,  $[V(OPr^i)_4]_2$ ,  $[V(Obu^t)_4]$  e  $[V(ONep)_4]_2$ , cujas propriedades espectroscópicas e cristalográficas, bem como de reatividade, já foram descritas.<sup>16,19,21,25-27,30-33</sup> Em especial, o estudo das propriedades magnéticas do produto não se estendeu além de investigações por EPR em solução à temperatura ambiente e da medida do momento magnético efetivo no estado sólido. Por esse motivo, decidimos tentar a síntese e a caracterização completa de dois dos sistemas previamente descritos no artigo de Bochmann, o 1-adamantóxido e o 1-adamantilmetóxido de vanádio(IV).

Os autores realizaram a síntese do produto  $[V(OAd)_4]$  através da alcoólise do dietilamideto de vanádio(IV),  $[V(NEt_2)_4]$ , pelo 1-adamantanol, em éter etílico. O produto é descrito como um sólido verde, cristalino e muito pouco solúvel em solventes de baixa polaridade, com parâmetros de EPR e de momento magnético efetivo consistentes com uma espécie de vanádio(IV) mononuclear.<sup>56</sup>

Apesar de Bochmann *et al.* descreverem o 1-adamantóxido de vanádio(IV) como um sólido cristalino verde, todas as sínteses do complexo em nosso laboratório levaram à formação de um produto azul-cobalto. Embora os autores não relatem a realização de análises estruturais por difratometria de raios X de monocristal para os alcóxidos de vanádio, esta menção à cor do complexo com 1-adamantóxido parece ser apenas o fruto de um engano de redação, visto que o complexo **4-V** apresentou as mesmas características espectroscópicas do sólido descrito por Bochmann *et al.*.

O 1-adamantóxido, proveniente do álcool terciário 1-adamantanol, é um dos alcóxidos monofuncionais de maior demanda espacial que estão descritos na literatura. Menos comum do que o amplamente estudado *terc*-butóxido, o ligante 1-adamantóxido apresenta, nos seus complexos, características de proteção do centro metálico ainda superiores às do *terc*-butóxido ou do neopentóxido, devido ao

seu maior volume. Esta característica foi confirmada no nosso laboratório para o tetra(1-adamantóxido) de vanádio cuja síntese é discutida neste capítulo. Enquanto o  $[V(OBu^t)_4]$  degrada-se em questão de segundos quando exposto ao ar, o adamantóxido permanece virtualmente inalterado por períodos de até dois dias. Embora certamente o estado físico do  $[V(OAd)_4]$  seja um fator importante para esta resistência mais alta ao ar (o *terc*-butóxido é um líquido viscoso, enquanto o 1-adamantóxido é um sólido cristalino), o efeito estéreo deve também contribuir para o comportamento observado.

No presente trabalho, decidiu-se realizar uma nova síntese deste complexo devido à sua natureza de alcóxido mononuclear que é cristalino à temperatura ambiente, ao passo que os complexos mononucleares semelhantes descritos na literatura são líquidos.<sup>21,27</sup> As dificuldades associadas à determinação da estrutura dos compostos líquidos são maiores, inclusive por causa do seu paramagnetismo, que dificulta também a caracterização por ressonância magnética nuclear. Isso leva os estudos espectroscópicos por FTIR, espectroscopia eletrônica no UV-vis e EPR a constituírem a principal forma de caracterização destes complexos. Já um alcóxido mononuclear que possa ser estudado também por técnicas de estado sólido (como difratometria de raios X de monocristal e medidas de susceptibilidade magnética por SQUID) poderia fornecer muito mais informações a respeito desta classe de compostos, os quais são de interesse do nosso grupo de pesquisa.

### 7.1. Análise elementar

A análise elementar dos cristais azuis de **4-V** produziu resultados compatíveis com a formulação homoléptica para o produto –  $V(OAd)_4$ . Os teores calculados para  $C_{40}H_{60}O_4V$  são 73,25% para carbono e 9,22% para hidrogênio. Os teores obtidos para **4-V** são 72,20% e 9,83% de carbono e hidrogênio, respectivamente.

## 7.2. Análise por FTIR

O espectro registrado para o produto **4-V** se encontra na Figura 37.

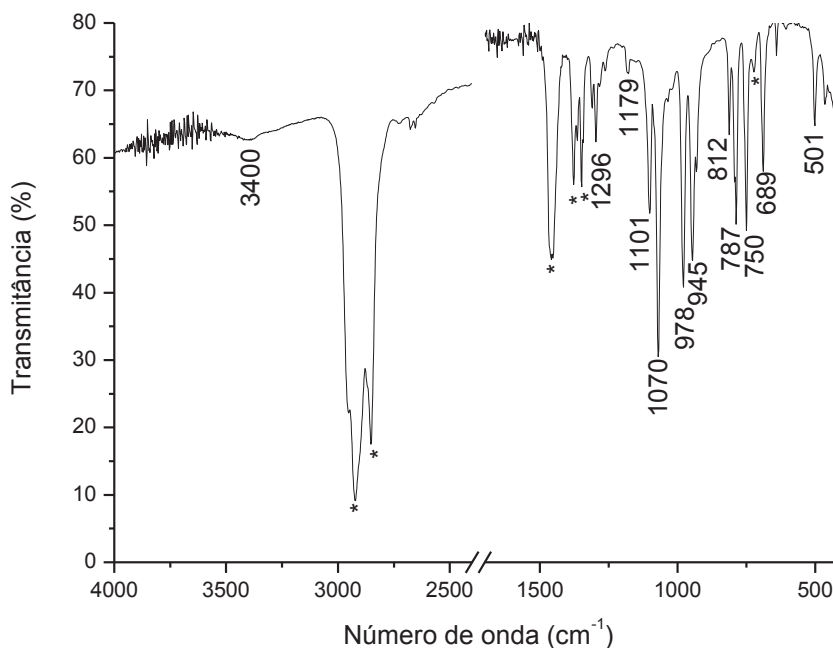


Figura 37 – Espectro de FTIR registrado para **4-V** em emulsão com Nujol. As bandas do nujol estão marcadas com asteriscos.

O produto **4-V** apresenta as mesmas bandas de absorção no infravermelho descritas pelos autores do artigo da síntese original.<sup>56</sup> Na Tabela 14 são listadas as posições das principais bandas observadas no espectro, suas atribuições tentativas e os dados de literatura.

A presença da absorção pouco intensa em aproximadamente  $3400\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à presença de adamantanol como impureza da síntese. O álcool foi empregado em condições estequiométricas, mas o rendimento de síntese (em torno de 45%) sugere que a alcoólise do  $[\text{V}(\text{O}^t\text{Bu})_4]$  não se processou quantitativamente, a despeito da baixa solubilidade do produto no meio reacional, que constitui uma força motriz a favor da obtenção do  $[\text{V}(\text{OAd})_4]$ . De fato, entre os cristais azuis do tetra(1-adamantóxido de vanádio) foram obtidos também cristais incolores cuja estrutura, elucidada por difratometria de raios X de monocristal, corresponde à do álcool, já relatada na literatura (Figura 38).<sup>87</sup>

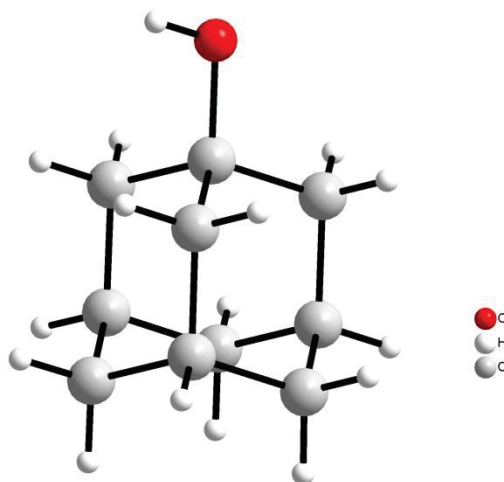


Figura 38 – Estrutura do 1-adamantanol, determinada por difratometria de raios X nos cristais incolores isolados juntamente com os cristais azuis do produto **4-V**.

Tabela 14 – Atribuições tentativas das absorções apresentadas pelo produto **4-V** na região do infravermelho

Absorções em 4-V ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valor da literatura ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição tentativa
1101, 1070, 1036, 945	1102, 1070, 1035, 946	$\nu(\text{C}-\text{O})$
689, 501	688, 504	$\nu(\text{M}-\text{O})$

### 7.3. Estudos por EPR

Os espectros de EPR foram registrados para o produto **4-V** no estado sólido (a partir dos cristais pulverizados) e para a mistura reacional após o isolamento do primeiro lote de produto. O espectro registrado para o sólido se encontra na Figura 39, enquanto aqueles obtidos a partir da solução-mãe estão representados na Figura 40. A Tabela 15, por sua vez, reúne todos os parâmetros extraídos da simulação destes espectros, bem como, para comparação, valores dos mesmos parâmetros determinados para outros complexos mononucleares já caracterizados. As simulações dos espectros das soluções à temperatura ambiente foram feitas utilizando cálculos de dinâmica rotacional rápida para ajuste das intensidades das linhas.<sup>88</sup> Com isso, foi possível calcular parâmetros anisotrópicos para o tensor giromagnético, mesmo em um espectro isotrópico como o representado na Figura 40.

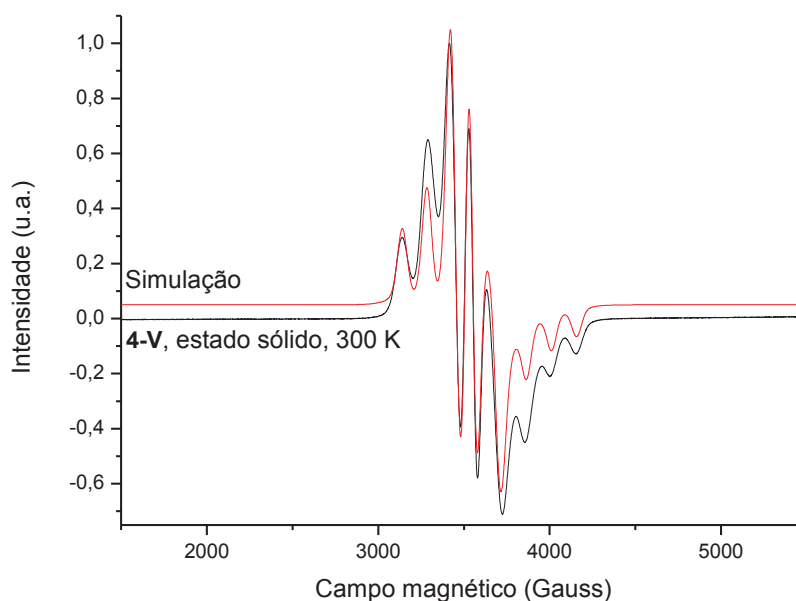


Figura 39 – Espectro de ressonância paramagnética eletrônica registrado para cristais pulverizados de **4-V**.

Os espectros do sólido pulverizado e da solução-mãe registrados à temperatura ambiente apresentaram o perfil esperado para espécies mononucleares de vanádio(IV), com oito linhas geradas pelo acoplamento hiperfino do spin eletrônico (configuração  $d^1$ ) com o spin nuclear ( $I = 7/2$ ) do átomo central. O valor da constante de acoplamento hiperfino ( $A_{iso}$ ) determinado para **4-V** em solução (66 G) é similar ao relatado por Bochmann *et al.* para o tetra-alcóxido  $[V(OAd)_4]$  (70 G).<sup>56</sup> De uma maneira geral, os valores dos parâmetros  $g$  e  $A$  extraídos das simulações dos espectros de **4-V** são semelhantes aos apresentados por outros alcóxidos terciários de vanádio(IV).<sup>27</sup>

O perfil espectral muda quando a solução-mãe é congelada, e observa-se o desdobramento do sinal em um grupo referente às transições de  $g_z$ , com menor intensidade e maior desdobramento pelo acoplamento hiperfino, e um conjunto sobreposto de linhas centrais, referentes às transições de  $g_x$  e  $g_y$ , com constantes de acoplamento hiperfino ( $A_x$  e  $A_y$ ) significativamente menores. Esse mesmo perfil é observado nas soluções congeladas dos alcóxidos terciários  $[V(Obu^t)_4]$  e  $[V(OPe^t)_4]$  (onde  $Pe^t$  corresponde ao grupo *terc*-pentila).

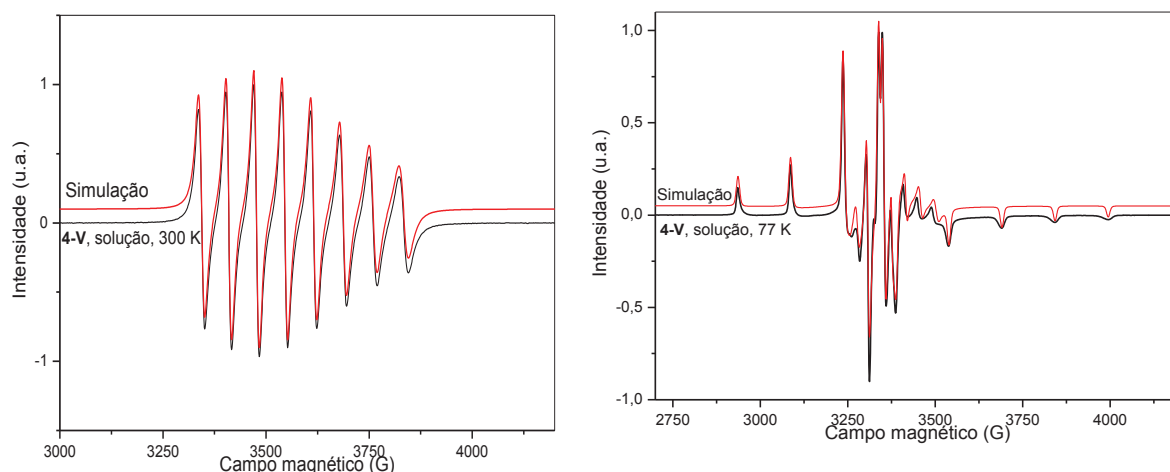


Figura 40 – Espectros de EPR registrados para a solução de síntese de **4-V**, à temperatura ambiente (esquerda) e a 77 K (direita).

Tabela 15 – Parâmetros de simulação dos espectros de EPR para alcóxidos mononucleares de vanádio(IV).

	4-V			[V(Obu <sup>t</sup> ) <sub>4</sub> ] <sup>27</sup>		[V(OPe <sup>t</sup> ) <sub>4</sub> ] <sup>27</sup>	
Parâmetros	Solução, TA	Solução, 77K	Sólido	Solução, TA	Solução, 77 K	Solução, TA	Solução, 77 K
g <sub>x</sub>	1,977	1,983	1,976	1,9834	1,9846	1,9805	1,9849
g <sub>y</sub>	1,977	1,978	1,976	1,9834	1,9798	1,9805	1,9796
g <sub>z</sub>	1,929	1,931	1,924	1,9181	1,9339	1,9214	1,9335
A <sub>x</sub> (10 <sup>-4</sup> cm <sup>-1</sup> )	64,03*	22,85	20,02	64,26*	21,71	64,31*	20,73
A <sub>y</sub> (10 <sup>-4</sup> cm <sup>-1</sup> )		32,36	46,74		31,52		31,57
A <sub>z</sub> (10 <sup>-4</sup> cm <sup>-1</sup> )		136,1	130,0		135,6		135,6
Dinâmica rotacional		4-V		[V(Obu <sup>t</sup> ) <sub>4</sub> ]		[V(OPe <sup>t</sup> ) <sub>4</sub> ]	
τ <sub>c</sub> (10 <sup>-12</sup> s)		25,35		4,108		5,481	
Raio de giro (10 <sup>-12</sup> m)		362		188,8		207,8	

\* Somente A<sub>iso</sub> foi extraído destas simulações.

Ambos os espectros registrados em solução, tanto à temperatura ambiente quanto a 77 K, não mostram evidência de oligomerização para **4-V**. Esse comportamento já era esperado, uma vez que a possibilidade de ocorrência de oligomerização está intimamente relacionada ao volume estérico dos ligantes alcóxido. O mesmo perfil é observado no espectro do produto no estado sólido (Figura 39), mas com as linhas ligeiramente alargadas pelas interações dipolares no sólido.

Com base na anisotropia dos parâmetros de EPR do complexo, pode-se propor que o vanádio apresente geometria tetraédrica distorcida em **4-V**, como já seria esperado devido ao volume dos ligantes 1-adamantóxido. A distorção maior se encontra ao longo do eixo z, com  $g_{\parallel} < g$ . Haaland e colaboradores, ao determinarem a estrutura do complexo [V(Obu<sup>t</sup>)<sub>4</sub>] por difração de elétrons em fase gasosa, observaram que ele apresenta simetria S<sub>4</sub> e dois ângulos distintos de ligação, O–V–

O' e O–V–O'', de 115,1° e 106,7°, respectivamente.<sup>30</sup> Um distanciamento semelhante do ângulo ideal do tetraedro pode justificar a anisotropia de *g* do complexo com 1-adamantóxido, que provavelmente apresenta uma distorção estrutural similar à observada no *terc*-butóxido.

Os cálculos relativos à dinâmica rotacional das espécies paramagnéticas resultaram em tempos de correlação de estados rotacionais ( $\tau_c$ ) para **4-V** significativamente maiores do que os observados para os complexos [V(OBu<sup>t</sup>)<sub>4</sub>] e [V(OPe<sup>t</sup>)<sub>4</sub>].<sup>27</sup> Foram calculados também os raios rotacionais efetivos para os três complexos, levando-se em consideração a diferença de viscosidade dos solventes nos quais as medidas foram realizadas (tolueno:thf 1:1,25 para **4-V** e tolueno puro para os demais compostos). Os valores maiores de tempo de correlação e raio rotacional efetivo apresentados por **4-V** concordam com o maior volume da espécie paramagnética [V(OAd)<sub>4</sub>]. A comparação destes valores com aqueles registrados para outros alcóxidos de vanádio(IV) mononucleares – espécies [V(OCy)<sub>4</sub>], [V(ONep)<sub>4</sub>], [V(OBu<sup>s</sup>)<sub>4</sub>] e [V(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>], que ocorrem em solução à temperatura ambiente<sup>27</sup> – também mostrou raios de giro muito maiores para **4-V**. Estes cálculos foram feitos porque, logo após a realização da primeira síntese de **4-V** em nosso laboratório, havia dúvida sobre a substituição completa dos ligantes *terc*-butóxido por 1-adamantóxido no produto. Os resultados obtidos por EPR indicam consistentemente que esta substituição ocorreu, especialmente quando se observa os valores de  $\tau_c$  e do raio de giro calculados para **4-V** e se compara os valores de *g<sub>x</sub>*, *g<sub>y</sub>* e *g<sub>z</sub>* obtidos para este produto no estado sólido (em que os quatro ligantes são 1-adamantóxido) e na solução, ambos analisados à temperatura ambiente.

#### 7.4. Estudos por DRX de monocristal

Cristais de **4-V** (cubos ou cubos chanfrados azuis) foram obtidos diretamente a partir do próprio meio de reação. A resolução da estrutura do produto por difratometria de raios X de monocristal indicou uma cela unitária também cúbica (grupo espacial *P43n*, número IUCr 218), mas os cristais apresentaram um elevado grau de desordem posicional. Por exemplo, há dois tipos de moléculas cristalograficamente independentes na cela unitária, uma sem desordem de posição e outra em que os



átomos de oxigênio apresentam três posições alternativas, cada uma relativa a 1/3 de ocupação, o que resulta em índices de discordância elevados nas tentativas de refinamento. Uma nova coleta de dados foi feita a 100 K e obteve-se uma melhora significativa nos resultados. O refinamento do modelo estrutural a partir deste último conjunto de dados, incluindo a modelagem da desordem, está praticamente concluído.

Na Figura 41 está representado o modelo estrutural inicial. Como o refinamento da estrutura ainda está em andamento não foi possível, até o momento, extrair informações precisas a respeito de ângulos e distâncias de ligação que permitam uma discussão mais aprofundada de possíveis correlações entre a estrutura de **4-V** e aquela apresentada por Haaland *et al.* para o  $[V(Obu^t)_4]$ .<sup>30</sup> Apesar disso, a formulação do produto como  $[V(OAd)_4]$  (mononuclear) foi confirmada por esta análise, e espera-se que dados estruturais completos estejam disponíveis num futuro próximo.

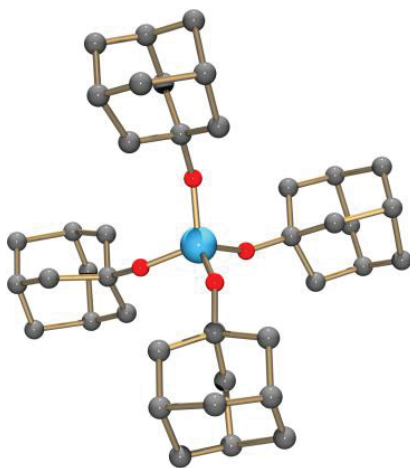


Figura 41– Representação de bolas e bastões da estrutura molecular do produto **4-V**.

## 7.5. Considerações finais a respeito da síntese discutida neste capítulo

Apesar das dificuldades encontradas nas tentativas de resolução da estrutura cristalina do produto **4-V**, pode-se afirmar que sua síntese foi bem-sucedida. O complexo sólido preparado em nosso laboratório, por rota sintética distinta da descrita na literatura, apresentou basicamente as mesmas características espectroscópicas do produto descrito originalmente por Bochmann *et al.*<sup>56</sup> Além disso, os resultados da análise por DRX de monocristal, apesar dos altos índices R obtidos até o momento,

permitem afirmar que **4-V** corresponde efetivamente, como desejado, a um complexo mononuclear homoléptico de vanádio(IV) não oxo.

A obtenção e a caracterização deste produto podem representar um marco importante no estudo da química de alcóxidos homolépticos de vanádio(IV). Isso porque ele é o único complexo *mononuclear* desta classe cuja estrutura no estado sólido está prestes a ser elucidada por DRX de monocristal, o que permitirá o emprego dos dados estruturais precisos gerados por esta técnica em cálculos mecânico-quânticos e em estudos de magnetismo molecular. Além disso, as informações espectroscópicas obtidas para **4-V**, especialmente por FTIR, EPR e espectroscopia eletrônica no UV-vis, poderão ser correlacionadas com as geradas pelo  $[V(OBu^t)_4]$  e pelas espécies mononucleares detectadas nas soluções de alcóxidos do tipo  $[V_2(\mu-OR)_2(OR)_6]$  em temperaturas altas, para uma compreensão mais profunda do ambiente eletrônico do metal nestes complexos tetraédricos distorcidos contendo ligantes doadores  $\pi$ . Uma vez que a química de complexos de vanádio(IV) não oxo com ligantes monodentados se limita a baixos números de coordenação (predominantemente 4 e 5), a descrição precisa das espécies tetracoordenadas é componente importante deste estudo.

Do ponto de vista do magnetismo molecular, seria plausível supor que complexos tetraédricos de íons  $d^1$ , dependendo do grau de distorção Jahn-Teller, também apresentem uma pequena contribuição orbital para a susceptibilidade magnética. Neste contexto, a descrição precisa da estrutura eletrônica de **4-V** pode ser instrumental, não só para a interpretação dos resultados de medidas magnéticas realizadas para espécies tetracoordenadas similares, mas também para os produtos da dimerização destas espécies, nos quais o vanádio(IV) não oxo atinja a pentacoordenação com geometria BPT. A relevância dos estudos desta contribuição orbital como fonte de anisotropia magnética já foi enfatizada no Capítulo 5 desta dissertação.

Finalmente, embora o complexo  $[V(OAd)_4]$  seja bastante interessante no que diz respeito aos estudos mencionados acima, o seu uso como precursor de complexos heterometálicos contendo vanádio(IV) não oxo é dificultado pela sua solubilidade muito baixa em solventes orgânicos. Apesar disso, sínteses mecanoquímicas no estado sólido, sínteses solvotérmicas, tentativas de substituição parcial de ligantes ou reações com sais de outros metais dos blocos *d* ou *f* conduzidas diretamente na

solução-mãe dos cristais de **4-V** são ainda possíveis para contornar estas dificuldades. Algumas delas serão tentadas na continuidade deste trabalho.

## 8. TENTATIVA DE SÍNTESE DO 1-ADAMANTILMETÓXIDO DE VANÁDIO(IV) – CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO 5-V

A síntese do 1-adamantilmetóxido de vanádio(IV) foi também descrita por Bochmann e colaboradores,<sup>56</sup> tendo sido realizada pelo mesmo procedimento empregado para o  $[V(OAd)_4]$ : alcoólise do  $[V(NEt_2)_4]$  em éter etílico, seguida de secagem da mistura de reação a vácuo e recristalização a partir de éter de petróleo.

Da mesma maneira que para o 1-adamantóxido, há diversas nuances relativas às propriedades do produto " $V(OCH_2Ad)_4$ " que os autores da contribuição original não exploraram.<sup>56</sup> Por exemplo, a leitura do artigo permite perceber, embora os autores não tenham colocado ênfase na descoberta, que este complexo, caracterizado por eles como um produto sólido mononuclear, apresenta comportamento termocrômico em solução. De fato, as soluções do composto são descritas como marrons em temperaturas menores ou iguais à ambiente e verdes em torno de 40 °C. A possibilidade de que esta mudança de coloração esteja associada a um equilíbrio de agregação semelhante ao observado para os dímeros do tipo  $[V_2(\mu-OR)_2(OR)_6]$ ,  $R = Pr^i$ ,  $Nep$  ou  $Cy$ ,<sup>27</sup> motivou-nos a estudar o fenômeno com um detalhamento maior.

Embora os autores mencionem a possibilidade de um equilíbrio deste tipo para explicar o termocromismo observado no produto, eles argumentam que não há evidência clara da formação de oligômeros na solução, pois os espectros de EPR registrados por eles em condições de temperatura variável só evidenciaram claramente a presença de espécies mononucleares nas soluções de " $V(OCH_2Ad)_4$ ", mesmo a -120 °C. No entanto, em se tratando de equilíbrios de dimerização, dependendo das constantes de equilíbrio, que não são muito grandes para esta classe de compostos (da ordem de  $10^2$  em temperaturas próximas a -60 °C para os dímeros já caracterizados),<sup>27</sup> a concentração de espécies mononucleares ainda pode ser alta o bastante para que elas sejam detectadas, especialmente por uma técnica sensível como a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica.

A possibilidade de obtenção de um produto sólido binuclear empregando o 1-adamantilmetóxido como ligante tem suporte nos resultados anteriores do nosso grupo de pesquisa com o neopentóxido como ligante. Assim como o neopentóxido, o 1-adamantilmetóxido apresenta um grupo espaçador  $CH_2$ , que separa a unidade

volumosa (neste caso o grupo adamantil) do átomo doador, reduzindo efetivamente a interação repulsiva entre os ligantes que pode impedir a oligomerização.

Os resultados de síntese foram inicialmente satisfatórios. Apesar do método de preparação empregado apresentar alguns desafios devido à baixa solubilidade do álcool nos solventes orgânicos empregados, as evidências de reação se apresentaram assim que o refluxo foi desligado. A mistura de reação, azul clara na temperatura de ebulição do hexano, tornou-se verde-oliva quando retornou à temperatura ambiente.

No entanto, apesar do sucesso aparente da síntese e do rendimento razoável do sólido **5-V**, não foi possível, até o momento, obter o produto com uma pureza satisfatória: impurezas brancas visíveis ao microscópio foram observadas em todos os lotes de sólido isolados nas diversas tentativas de síntese. Esta impureza aparenta ser o álcool empregado como reagente de partida, que entra em solução sob refluxo mas que recristaliza quando a temperatura é reduzida.

### 8.1. Estudos de solubilidade

Diferentemente do complexo com 1-adamantóxido descrito no capítulo anterior desta dissertação, o produto **5-V** mostrou-se solúvel em uma gama mais ampla de solventes de polaridade baixa a intermediária, que incluem hexano, tolueno, thf e glyme.

### 8.2. Análise elementar

Os resultados de análise elementar obtidos concordam com uma formulação  $[\{V(OCH_2Ad)_4\}_n]$  para o produto **5-V**, confirmando que a reação de alcoólise se processou com substituição completa dos ligantes *terc*-butóxido do precursor.

Os teores calculados para a formulação proposta  $C_{44}H_{68}O_4V$  foram de 74,23% para carbono e 9,63% para hidrogênio. Os teores experimentais determinados para **5-V** foram 73,67% e 9,73% de carbono e hidrogênio, respectivamente.

### 8.3. Estudos por FTIR

O espectro registrado para o produto **5-V** no estado sólido se encontra na Figura 42, enquanto na Tabela 16 são apresentadas as atribuições tentativas feitas para as bandas observadas. As atribuições foram baseadas no relato feito por Bochmann e colaboradores<sup>56</sup> e no espectro do 1-adamantimetanol.

O espectro da Figura 42 apresenta bandas que podem ser atribuídas a vibrações do esqueleto do ligante em 1315, 1256, 986 e 816  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas em 1067 e 1030  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas a estiramentos de ligações C–O dos ligantes alcóxido. Observa-se também um conjunto numeroso de bandas abaixo de 700  $\text{cm}^{-1}$ , que poderiam ser atribuídas a estiramentos de ligação V–O para a coordenação do ligante em modo terminal (694 e 677  $\text{cm}^{-1}$ ) e em ponte (584 e 544  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>67</sup> Este resultado é compatível com a presença de um composto dimérico, ou de nuclearidade mais alta, no sólido **5-V**. Além disso, há uma boa correspondência entre as bandas registradas no espectro de **5-V** e aquelas reportadas para o complexo sintetizado por Bochmann *et al.*,<sup>56</sup> o que sugere que o produto obtido em ambos os casos foi o mesmo, apesar das diferenças na rota sintética empregada.

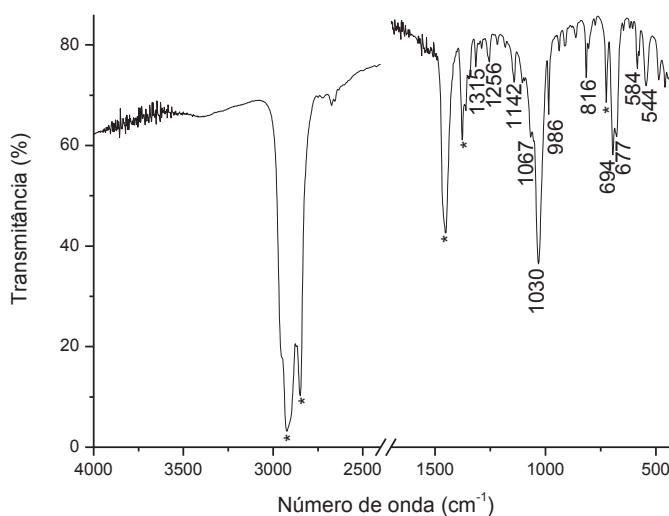


Figura 42 – Espectro de absorção na região do infravermelho registrado para o produto **5-V**, em emulsão com Nujol. As bandas do óleo estão marcadas com asteriscos.

Tabela 16 – Atribuições tentativas das bandas de absorção no infravermelho registradas no espectro de **5-V**

Absorções em 5-V ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valores da literatura ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>56</sup>	Atribuição tentativas
1315, 1256, 986, 816	Não relatados	$\nu$ e $\delta$ de ligações C–C e C–H do ligante
1067, 1032	1067, 1028	$\nu(\text{C–O})$
694, 677, 584, 544, 488	695, 679, 583, 544, 488	$\nu(\text{M–O})$

#### 8.4. Caracterização do comportamento termocrômico do produto **5-V**

Soluções do produto **5-V** em tolueno foram analisadas por espectroscopia eletrônica na região do visível, com o objetivo de caracterizar o comportamento termocrômico apresentado pelo produto. Como já informado acima, nas temperaturas mais altas do que a temperatura ambiente as soluções do complexo apresentam uma cor azul clara, enquanto abaixo disso a solução torna-se verde-azulada (10 °C), verde escura (–10 °C) e castanha em temperaturas inferiores.

Os espectros eletrônicos da solução nas diferentes temperaturas estudadas são apresentados na Figura 43. O perfil espectral da solução de **5-V** à temperatura ambiente mostra uma banda alargada assimétrica, com um máximo em aproximadamente 660 nm, que se estende até o infravermelho próximo. A redução da temperatura leva ao aparecimento de uma segunda absorção, com um máximo em torno de 486 nm, que possivelmente se estende até a região do ultravioleta. A presença de um ponto isosbético em aproximadamente 560 nm sugere que haja ao menos duas espécies cromóforas em solução, com uma absorvidade molar mais alta para a espécie química gerada com o abaixamento de temperatura. O fato das mudanças de cor serem perfeitamente reversíveis sugere que exista um equilíbrio químico entre as duas espécies, que neste caso se estabelece rapidamente a cada temperatura, sendo que a espécie que absorve em 486 nm prevalece em temperaturas mais baixas, enquanto a espécie que absorve em 660 nm predomina em temperaturas mais altas. Resultados semelhantes a estes foram obtidos para as soluções dos complexos diméricos  $[\text{V}_2(\mu\text{-OR})_2(\text{OR})_6]$ , R = Pr<sup>i</sup>, Nep ou Cy, os quais foram discutidos nas seções 1.2.2 e 5.5 desta dissertação.

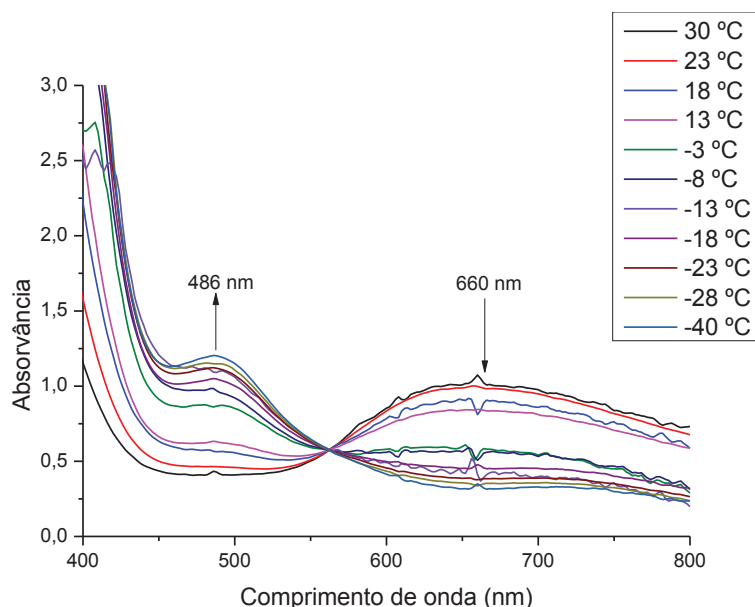


Figura 43 – Espectros eletrônicos de **5-V** em solução de tolueno ( $5 \text{ mmol L}^{-1}$  assumindo uma formulação binuclear para o sólido).

Observa-se também uma transição no ultravioleta de alta intensidade. Esta banda, cujo máximo não foi evidenciado devido às condições experimentais (concentração alta da amostra e uso de tubos de vidro borossilicato para a realização das medidas em atmosfera inerte), possivelmente refere-se a uma transição de transferência de carga do ligante para o metal, que seria esperada em complexos com ligantes *O*-doadores aniônicos como os alcóxidos (doadores  $\sigma$  e  $\pi$ ), e ocorre também nos espectros de diversos outros complexos do tipo  $[\{V(OR)_4\}_n]$ ,  $R = \text{Bu}^t, \text{Bu}^s, \text{Pe}^t, \text{Cy}, \text{Nep}, \text{Pr}^i$ ,  $n = 1$  ou  $2$ .<sup>27</sup>

As semelhanças entre o comportamento termocrômico do complexo **5-V** e do  $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$  são marcantes, evidenciadas por exemplo pelas cores das soluções dos dois complexos nas diferentes temperaturas. Enquanto o tetra(ciclohexanóxido) e o tetra(isopropóxido) de vanádio apresentam espécies de baixa temperatura de cor amarela, os complexos com ligantes neopentóxido e 1-adamantilmetóxido apresentam cor castanha (ver as Figuras 8 e 27 para as diferenças nestas colorações). Não é possível discernir, sem estudos mais detalhados, se este efeito é meramente de natureza estérea, ou se estes dois alcóxidos primários, cujas estruturas apresentam um grupo metileno como espaçador entre o átomo doador e o restante do grupo *R*, conferem características eletrônicas significativamente semelhantes aos seus complexos com vanádio(IV) não oxo.



## 8.5. Estudos por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

Foram registrados espectros para o produto **5-V** tanto no estado sólido (Figura 44) quanto em solução com hexano (concentração  $5 \text{ mmol L}^{-1}$ , assumindo uma formulação binuclear para o sólido). Este último é apresentado na Figura 45.

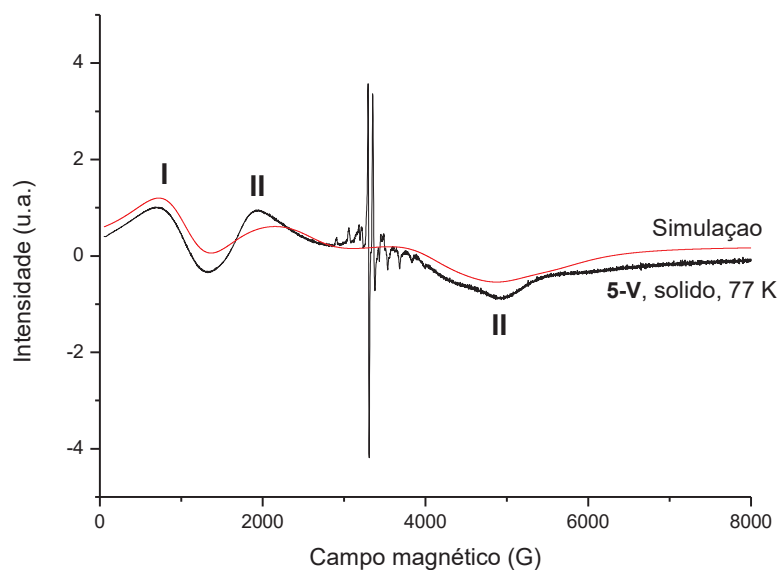


Figura 44 – Espectro de EPR registrado para **5-V** no estado sólido, a 77 K.

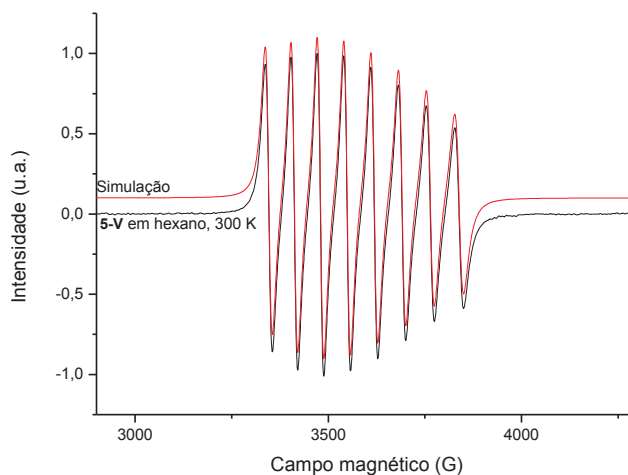


Figura 45 – Espectro de EPR registrado para a solução de **5-V** em hexano, na concentração de  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  (assumindo uma formulação binuclear para o complexo). O espectro foi registrado à temperatura ambiente.

Interessantemente, o perfil espectral apresentado pelo produto **5-V** no estado sólido (Figura 44) difere significativamente do produzido pelos outros alcóxidos já caracterizados pelo nosso grupo de pesquisa. Ele apresenta feições tanto de espécies

mononucleares (as linhas geradas pelo acoplamento hiperfino dos momentos magnéticos de spin eletrônico e nuclear, centradas em aproximadamente 3300 G) quanto polinucleares (as linhas alargadas que se encontram no intervalo de 0 a 6000 G, identificadas como linhas **I** e **II**). Os espectros dos alcóxidos sólidos de formulação  $[V_2(\mu\text{-OR})_2(\text{OR})_6]$  não apresentam uma estrutura hiperfina bem resolvida e intensa como a observada no espectro de **5-V**. Isso pode sugerir a presença de espécies mononucleares, talvez como impurezas, no sólido isolado.

Já as feições mais alargadas no espectro da Figura 44 (linhas **I** e **II**) sugerem que haja também componentes oligonucleares no sólido **5-V**. A simulação deste espectro foi feita assumindo uma espécie binuclear, semelhante à que se observa em soluções do neopentóxido de vanádio(IV) congeladas rapidamente (ver Figura 10, subespectro "b", para comparação). Os parâmetros calculados a partir destas simulações se encontram na Tabela 17.

O espectro registrado para a solução de **5-V** à temperatura ambiente, por sua vez (Figura 45), mostrou um perfil típico de complexos de vanádio(IV) mononucleares, com as oito linhas geradas pelo acoplamento hiperfino. Considerando-se o comportamento termocrômico relatado para **5-V** na seção anterior desta dissertação, estas espécies mononucleares poderiam corresponder à forma predominante do complexo nas soluções mantidas em temperaturas mais altas. A simulação do espectro da Figura 45 levou a valores para os parâmetros  $g$  e  $A$  próximos àqueles calculados para as outras espécies mononucleares de vanádio(IV) detectadas nas soluções dos sistemas termocrômicos.<sup>27</sup> Isso sugere que o produto **5-V** também apresente espécies mononucleares em solução, embora não seja exclusivamente mononuclear no estado sólido. Apesar da boa correlação entre os valores de  $g$  e de  $A$  em **5-V** e nos outros alcóxidos de vanádio(IV), os cálculos de dinâmica rotacional levaram a tempos de correlação e correspondentes raios de giro subestimados com relação ao que seria esperado para um complexo contendo ligantes tão volumosos quanto o 1-adamantimetóxido. As razões que levaram à obtenção deste resultado ainda são desconhecidas.

Quando a solução que produz o espectro da Figura 45 é congelada a 77 K, observa-se uma mudança rápida no perfil espectral, que se torna muito semelhante ao registrado para **5-V** no estado sólido, mas com uma relação sinal-ruído muito mais baixa (por isto não foi representado nesta dissertação). Esta mudança difere da

observada para os outros alcóxidos de vanádio(IV) não oxo que apresentam o equilíbrio monômero–dímero, uma vez que não é possível identificar, no espectro de **5-V** em solução a baixa temperatura, o perfil espectral típico de espécies binucleares de vanádio(IV) com interação magnética, como o que se observa claramente, por exemplo, na Figura 25 desta dissertação para o  $[V_2(\mu\text{-OCy})_2(\text{OCy})_6]$  (produto **2-V**) a 190 K. Contudo, a detecção das feições alargadas marcadas como **I** e **II** na Figura 44, também registradas na solução congelada, sugere que haja também para **5-V** um equilíbrio de dimerização, visto que estas linhas alargadas puderam ser simuladas assumindo-se a presença, na solução congelada, de uma espécie binuclear de vanádio(IV) não oxo com os valores dos parâmetros de desdobramento de campo zero D e E reportados na Tabela 17.

Tabela 17 – Parâmetros de EPR obtidos a partir das simulações dos espectros de **5-V**

Parâmetro	<b>5-V</b>		$[V_2(\text{ONep})_8]^{27}$		
	Solução TA	Sólido	Solução TA	Solução 77 K	Sólido
$g_x$	1,9719	2,0023	1,9807	1,9740	1,9788
$g_y$	1,9719	2,0023	1,9807	1,9536	1,9797
$g_z$	1,9348	1,8445	1,9262	1,9335	1,9307
$A_{\text{iso}}$ ( $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ )	64,38*	-	64,66*	-	-
D ( $\text{cm}^{-1}$ )	-	0,211	-	0,0772	0,0692
E ( $\text{cm}^{-1}$ )	-	0,0316	-	0,0140	0,0142
<b>Dinâmica rotacional</b>		<b>5-V</b>	$[V_2(\text{ONep})_8]$		
$\tau_c$ ( $10^{-12} \text{ s}$ )	2,069		3,702		
<b>Raio de giro</b> ( $10^{-12} \text{ m}$ )	190,9		182,3		

\* Somente  $A_{\text{iso}}$  foi extraído da simulação.

Apesar da semelhança estrutural presumida entre os alcóxidos **5-V** e  $[V_2(\mu\text{-ONep})_2(\text{ONep})_6]$ , o comportamento do primeiro frente à técnica de EPR é no mínimo intrigante. Os resultados preliminares obtidos por EPR até o momento, tomados em conjunto, sugerem a possibilidade de que o sólido **5-V** contenha tanto um complexo mononuclear quanto seu agregado binuclear (ou mesmo de nuclearidade mais alta), ambos com a mesma formulação básica,  $[V(\text{OR})_4]_n$ . Até onde foi possível verificar, esta ocorrência é inédita na literatura e certamente requer investigação adicional.

## 8.6. Considerações finais a respeito da síntese discutida neste capítulo

A síntese do complexo  $[V(OCH_2Ad)_4]_n$  gerou resultados preliminares que parecem estar de acordo com os objetivos propostos. Embora a caracterização deste produto ainda não esteja completa, ele apresenta propriedades espectroscópicas semelhantes às observadas para seus análogos contendo ligantes alcóxidos mais simples, além de apresentar termocromismo reversível em solução.

Por outro lado, o comportamento anômalo do produto **5-V** nas análises por EPR ainda permanece como uma incógnita. Tentativas de obtenção de monocristais do complexo foram até o momento frustradas pela sua solubilidade, que é alta à temperatura ambiente e muito baixa em temperaturas menores. Isso leva à precipitação de um pó microcristalino a partir das soluções-mãe, ao invés da formação de monocristais. Devido a estas dificuldades de cristalização, associadas às propriedades espectroscópicas pouco usuais do produto, ainda não foi possível fazer uma proposição segura de uma formulação ou de uma estrutura molecular para **5-V**.

A continuidade da caracterização estrutural e espectroscópica do produto **5-V** certamente trará informações valiosas para a química de alcóxidos de vanádio(IV) não oxo. Isso porque cada novo composto sintetizado nesta classe de complexos apresenta algumas características que são comuns à classe e diversas outras que parecem refletir o caráter “individualizado” de cada componente da série. O produto **5-V** não foge a esta regra, como evidenciado pelos resultados das suas análises por EPR.

Além disso, **5-V** apresenta uma solubilidade relativamente alta numa variedade de solventes orgânicos, o que o torna um precursor muito interessante para a obtenção de complexos heterometálicos. Estes últimos, por sua vez, poderiam ser atrativos também para estudos na área do magnetismo molecular.

## 9. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

### 9.1. Sínteses de alcóxidos heterobimetálicos

Apesar de não ter sido possível obter um análogo do complexo  $[V(ONep)_3(\mu-ONep)_2Li(thf)_2]$  (Figura 12) a partir de alcóxidos de vanádio(IV) homometálicos e alcóxidos de sódio, a obtenção, a reprodutibilidade da síntese e as características espectroscópicas intrigantes do complexo **1-VNa** mostram uma faceta interessante da química de alcóxidos de vanádio em solução. Investigações mais detalhadas da reatividade destes sistemas frente a reações redox e ocorrência de polimerização podem ser interessantes, embora tenham fugido aos objetivos do presente trabalho.

A despeito das dificuldades enfrentadas nesta síntese, a obtenção de compostos heterobimetálicos semelhantes ao complexo de vanádio e lítio pode ainda ser realizada, partindo-se por exemplo dos produtos **2-V**, **4-V** e **5-V** como materiais de partida de vanádio(IV) não oxo. O maior volume dos ligantes nestes complexos pode ser determinante para evitar a polimerização (assim como a possível oxidação do vanádio) observada em **1-VNa**.

### 9.2. Ciclo-hexanóxido de vanádio(IV)

A síntese do complexo **2-V**,  $[V_2(\mu-OCy)_2(OCy)_6]$ , foi realizada com sucesso, de modo reprodutível e com rendimentos adequados. A caracterização de seu comportamento magnético mostrou um desvio em relação ao observado para os outros dois alcóxidos homolépticos de vanádio(IV) que são isoestruturais em relação a **2-V**. Isso atrai grande interesse para a obtenção de um maior número de compostos que apresentem o arcabouço dimérico característico destes complexos, para que se possa traçar, se possível, correlações magnetoestruturais entre eles.

Há também a possibilidade de se utilizar o complexo **2-V** como precursor para a obtenção de produtos heterometálicos, como por exemplo análogos do  $[V(ONep)_3(\mu-$

ONep)<sub>2</sub>Li(thf)<sub>2</sub>]. Isso poderia ser feito para investigar as propriedades magnéticas da unidade estrutural {V(OR)<sub>5</sub>}<sup>-</sup>, como a magnitude da contribuição orbital para a susceptibilidade, e permitiria uma avaliação da importância desta contribuição em relação aos demais parâmetros utilizados no ajuste das curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura. Resultados obtidos neste contexto certamente contribuiriam para o desenvolvimento de um modelo teórico que descreva adequadamente o comportamento magnético dos complexos binucleares [V<sub>2</sub>(μ-OR)<sub>2</sub>(OR)<sub>6</sub>] e de seus derivados contendo outros metais de transição, como [FeI<sub>2</sub>(μ-OPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>V(OPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>(HOPr<sup>i</sup>)] (Figura 13).

### 9.3. Ciclo-hexilmetóxido de vanádio(IV)

A tentativa de obtenção do complexo homoléptico [{V(OCH<sub>2</sub>Cy)<sub>4</sub>}<sub>n</sub>] não foi bem sucedida até o momento. Contudo, a obtenção do produto **3-V2** pentanuclear, [V<sub>5</sub>O<sub>5</sub>(μ-OCH<sub>2</sub>Cy)<sub>10</sub>], é de extremo interesse, pois consiste em um arcabouço de moléculas discretas inédito na literatura. Os estudos do comportamento magnético do produto também são atrativos, bem como seu uso como precursor para a obtenção de complexos de inclusão e/ou heterobimetálicos através da coordenação de íons metálicos (do grupo principal ou dos blocos d e f) aos átomos de oxigênio das pontes ou dos grupos vanadila na estrutura cíclica.

### 9.4. 1-Adamantóxido de vanádio(IV)

A obtenção do produto [V(OAd)<sub>4</sub>] em condições diversas daquelas descritas por Bochmann e colaboradores<sup>56</sup> foi bem sucedida. A obtenção de um sólido (**4-V**) que apresenta as mesmas características físico-químicas e espectroscópicas do produto descrito na literatura reforça a hipótese de obtenção de um complexo mononuclear com a estrutura proposta. O produto [V(OAd)<sub>4</sub>] mostra-se como um caso único na química de alcóxidos de vanádio(IV) não oxo, pois é um produto sólido mononuclear.

Todos os relatos anteriores de tetra-alcóxidos de vanádio(IV) mononucleares referem-se a compostos líquidos à temperatura ambiente. Caracterizações completas por difratometria de raios X de monocristal e medidas de susceptibilidade magnética estão em curso para complementar os dados disponíveis sobre este material.

### 9.5. 1-Adamantilmetóxido de vanádio(IV)

A síntese de um produto  $[V(OCH_2Ad)_4]_n$  apresenta mais desafios do que a do complexo contendo os ligantes similares,  $[V(OAd)_4]$ . Ao contrário de **4-V**, o produto de síntese **5-V** apresenta elevada solubilidade em solventes orgânicos e maior sensibilidade ao ar, o que até agora dificultou a obtenção de monocristais.

O produto **5-V** apresentou um perfil espectral atípico frente à técnica de EPR, tanto no estado sólido quanto em solução. Levanta-se a possibilidade de que haja uma mistura de espécies mono- e binucleares no estado sólido, em consequência do grande volume dos ligantes 1-adamantilmetóxido. Uma caracterização mais aprofundada de **5-V** deverá ser conduzida na continuidade deste trabalho, com repetição da síntese por outras rotas e o emprego de um número maior de técnicas de análise para tentar elucidar sua estrutura eletrônica e molecular.

Apesar destas dificuldades, a possibilidade de obtenção de um complexo a partir do 1-adamantilmetanol que apresente o arcabouço binuclear do tipo  $[V_2(\mu-OR)_2(OR)_6]$  é estimulante, pois pode ajudar a elucidar o comportamento magnético apresentado pelos demais dímeros. O complexo poderá também ser utilizado na síntese de alcóxidos heterometálicos como  $[V(ONep)_3(\mu-ONep)_2Li(thf)_2]$  e  $[FeI_2(\mu-OPr^i)_2V(OPr^i)_2(HOPr^i)]$ , este último um complexo heterobimetálico com ferro(II) e vanádio(IV) também sintetizado pelo nosso grupo de pesquisa,<sup>33</sup> e que apresenta comportamento de SMM.

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Ballhausen, C. J.; Gray, H. B. (1962) The Electronic Structure of the Vanadyl Ion, *Inorganic Chemistry* 1, 111-122.
- 2 Crans, D. C.; Smee, J. J.; Gaidamauskas, E.; Yang, L. (2004) The Chemistry and Biochemistry of Vanadium and the Biological Activities Exerted by Vanadium Compounds, *Chemical Reviews* 104, 849-902.
- 3 Kneifel, H.; Bayer, E. (1973) Determination of structure of vanadium compound, Amavadine, from Fly Agaric, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* 12, 508-508.
- 4 Armstrong, E. M.; Beddoes, R. L.; Calviou, L. J.; Charnock, J. M.; Collison, D.; Ertok, N.; Naismith, J. H.; Garner, C. D. (1993) The chemical nature of Amavadin, *Journal of the American Chemical Society* 115, 807-808.
- 5 Berry, R. E.; Armstrong, E. M.; Beddoes, R. L.; Collison, D.; Ertok, S. N.; Helliwell, M.; Garner, C. D. (1999) The structural characterization of amavadin, *Angew. Chem.-Int. Edit.* 38, 795-797.
- 6 Morgenstern, B.; Steinhauser, S.; Hegetschweiler, K.; Garribba, E.; Micera, G.; Sanna, D.; Nagy, L. (2004) Complex formation of vanadium(IV) with 1,3,5-triamino-1,3,5-trideoxy-cis-inositol and related ligands, *Inorganic Chemistry* 43, 3116-3126.
- 7 Taylor, S. W.; Kammerer, B.; Bayer, E. (1997) New perspectives in the chemistry and biochemistry of the tunichromes and related compounds, *Chemical Reviews* 97, 333-346.
- 8 Michibata, H.; Yamaguchi, N.; Uyama, T.; Ueki, T. (2003) Molecular biological approaches to the accumulation and reduction of vanadium by ascidians, *Coordination Chemistry Reviews* 237, 41-51.
- 9 Hsu, H. F.; Su, C. L.; Gopal, N. O.; Wu, C. C.; Chu, W. C.; Tsai, Y. F.; Chang, Y. H.; Liu, Y. H.; Kuo, T. S.; Ke, S. C. (2006) Redox chemistry in the reaction of oxovanadium(V) with thiolate-containing ligands: The isolation and characterization of non-oxo vanadium(IV) complexes containing disulfide and thioether groups, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1161-1167.
- 10 Hegetschweiler, K.; Ghisletta, M.; Fassler, T. F.; Nesper, R.; Schmalle, H. W.; Rihs, G. (1993) 1,3,5-Triamino-1,3,5-trideoxy-cis-inositol, a new ligand with a remarkable versatility for metal-ions .3. Preparation and characterization of the aluminum(III), gallium(III), and thallium(III) complexes, *Inorganic Chemistry* 32, 2032-2041.
- 11 Hegetschweiler, K.; Kradolfer, T.; Gramlich, V.; Hancock, R. D. (1995) The design of selective chelating-agents - 1,3,5-trideoxy-1,3,5-tris-(dimethylamino)-cis-inositol, a powerful ligand for hard and highly-charged metal-ions, *Chem.-Eur. J.* 1, 74-88.



- 12 Shannon, R. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A* 32, 751-767.
- 13 Asgedom, G.; Sreedhara, A.; Kivikoski, J.; Valkonen, J.; Kolehmainen, E.; Rao, C. P. (1996) Alkoxo Bound Monooxo- and Dioxovanadium(V) Complexes: Synthesis, Characterization, X-ray Crystal Structures, and Solution Reactivity Studies, *Inorganic Chemistry* 35, 5674-5683.
- 14 Plass, W. (1997) Competing Magnetic Exchange Interactions in Tetranuclear d1 Systems: Synthesis, Structure, and Magnetochemistry of a Neutral Vanadium(IV) Complex with a  $\{(\text{VO})_4(\mu_3\text{-OR})_2(\mu_2\text{-OR})_4\}^{2+}$  Core, *Inorganic Chemistry* 36, 2200-2205.
- 15 Crans, D. C. (2005) Fifteen years of dancing with vanadium, *Pure and Applied Chemistry* 77, 1497-1527.
- 16 Lorber, C.; Choukroun, R.; Vendier, L. (2008) Reactivity of  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  with simple early transition metal alkoxides: Alkoxide-aryl exchange, THF ring-opening, or acetonitrile CC coupling, *Organometallics* 27, 5017-5024.
- 17 Tidmarsh, I. S.; Scales, E.; Brearley, P. R.; Wolowska, J.; Sorace, L.; Caneschi, A.; Laye, R. H.; McInnes, E. J. L. (2007) Synthesis, structural, and magnetic studies on a redox family of tetrametallic vanadium clusters:  $\{\text{V-4(IV)}\}$ ,  $\{\text{V}_2\text{V}_2\text{IV-V-III}\}$ , and  $\{\text{V-4(III)}\}$  butterfly complexes, *Inorganic Chemistry* 46, 9743-9753.
- 18 Hillerns, F.; Olbrich, F.; Behrens, U.; Rehder, D. (1992) Tris(cyclopentanolato)oxovanadium(V): a Model for the Transition State of Enzymatic Phosphoester Cleavage, *Angewandte Chemie International Edition in English* 31, 447-448.
- 19 Menezes, W. G.; Reis, D. M.; Oliveira, M. M.; Soares, J. F.; Zarbin, A. J. G. (2007) Vanadium oxide nanostructures derived from a novel vanadium(IV) alkoxide precursor, *Chemical Physics Letters* 445, 293-296.
- 20 Baran, E. J. (2009) Oxovanadium(IV) complexes of carbohydrates: A brief overview, *Journal of Inorganic Biochemistry* 103, 547-553.
- 21 Bradley, D. C.; Mehta, M. L. (1962) Alkoxides of vanadium(IV), *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.* 40, 1183-1188.
- 22 Caughlan, C. N.; Smith, H. S.; Katz, W.; Hodgson, W.; Crowe, R. W. (1951) Organic Compounds of Titanium. II. Association of Organic Titanates in Benzene Solution, *Journal of the American Chemical Society* 73, 5652-5654.
- 23 Martin, R. L.; Winter, G. (1961) 566. The association of n-tetra-alkoxy- and n-alkoxy-chloroderivatives of titanium, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* 2947-2957.

- 24 Alyea, E. C.; Bradley, D. C. (1969) Covalent compounds of quadrivalent transition metals. I. Spectra and magnetic properties of vanadium(IV) alkoxides, dialkylamides, and N,N-dimethyldithiocarbamate, *Journal of the Chemical Society a -Inorganic Physical Theoretical* 2330-2333.
- 25 Nunes, G. G.; Friedermann, G. R.; Dos Santos, J. L. B.; Herbst, M. H.; Vugman, N. V.; Hitchcock, P. B.; Leigh, G. J.; Sa, E. L.; Da Cunha, C. J.; Soares, J. F. (2005) The first thermochromic vanadium(IV) alkoxide system, *Inorganic Chemistry Communications* 8, 83-88.
- 26 Kempe, R.; Spannenberg, A. (1997) Crystal structure of tris(isopropoxy)bis(mu-isopropoxy)divanadium, C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>V, *Z. Krist.-New Cryst. Struct.* 212, 485-486.
- 27 Westrup, K. C. M.; Gregorio, T.; Stinghen, D.; Reis, D. M.; Hitchcock, P. B.; Ribeiro, R. R.; Barison, A.; Back, D. F.; De Sa, E. L.; Nunes, G. G.; Soares, J. F. (2011) Non-oxo vanadium(IV) alkoxide chemistry: solid state structures, aggregation equilibria and thermochromic behaviour in solution, *Dalton Transactions* 40, 3198-3210.
- 28 Freitas, A. C. D.; Westrup, K. C. M.; Nunes, G. G.; Gulin, D. J.; Haiduke, R. L. A.; Soares, J. F.; Sá, E. L. D. (2010) Termocromismo em soluções de alcóxidos de Vanádio(IV): uma abordagem pela modelagem molecular, *Química Nova* 33, 52-56.
- 29 Thaler, E. G.; Rypdal, K.; Haaland, A.; Caulton, K. G. (1989) Structure and reactivity of chromium(4+) tert-butoxide, *Inorganic Chemistry* 28, 2431-2434.
- 30 Haaland, A.; Rypdal, K.; Volden, H. V.; Andersen, R. A. (1992) Molecular structures of titanium(IV) and vanadium(IV) amides and alkoxides, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 891-895.
- 31 Bradley, D. C.; Moss, R. H.; Sales, K. D. (1969) Electron spin resonance studies on quadrivalent vanadium compounds, *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* 0, 1255-1256.
- 32 Reis, D. M.; Westrup, K. C. M.; Nunes, G. G.; Barison, A.; Ribeiro, R. R.; De Sa, E. L.; Hughes, D. L.; Soares, J. F. (2009) Vanadium-Lithium Alkoxides: Synthesis, Structure, Spectroscopic Characterisation and Accidental Degradation of Silicone Grease, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 20, 613-626.
- 33 Nunes, G. G.; Friedermann, G. R.; Herbst, M. H.; Barthem, R. B.; Vugman, N. V.; Barclay, J. E.; Evans, D. J.; Hitchcock, P. B.; Leigh, G. J.; Sá, E. L.; Soares, J. S. F. (2003) The first hetero-binuclear alkoxide of iron and vanadium: structural and spectroscopic features, *Inorganic Chemistry Communications* 6, 1278-1281.
- 34 Nunes, G. G.; Friedermann, G. R.; Hitchcock, P. B.; De Sá, E. L.; Soares, J. F. (2006) A linear potassium metalated vanadium(IV) polymeric alkoxide: Structural and spectroscopic studies, *Inorganica Chimica Acta* 359, 1435-1441.

- 35 Nunes, G. G.; Reis, D. M.; Camargo, P. H. C.; Hitchcock, P. B.; Hörner, M.; Matos, R. M.; Mangrich, A. S.; Sá, E. L. D.; Leigh, G. J.; Soares, J. F. (2003) New titanium(IV) and vanadium(IV) haloalkoxides: synthetic route and structural characterisation, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 14, 922-929.
- 36 Mehrotra, R. C.; Singh, A. (1996) Chemistry of oxo-alkoxides of metals, *Chemical Society Reviews* 25, 1-13.
- 37 Bradley, D. C.; Mehrotra, R. C.; Rothwell, I. P.; Singh, A. (2001) *Alkoxo- and Aryloxo Derivatives of Metals*, ed., Academic Press: San Diego.
- 38 Turova, N. Y.; Turevskaya, E. P.; Kessler, V. G.; Yanovskaya, M. I. (1994) Oxoalkoxides—True precursors of complex oxides, *J Sol-Gel Sci Technol* 2, 17-23.
- 39 Burojevic, S.; Shweky, I.; Bino, A.; Summers, D. A.; Thompson, R. C. Synthesis, structure and magnetic properties of an asymmetric dinuclear oxocitratovanadate(IV) complex, *Inorganica Chimica Acta* 251, 75-79.
- 40 Ceccato, A. S.; Neves, A.; De Brito, M. A.; Drechsel, S. M.; Mangrich, A. S.; Werner, R.; Haase, W.; Bortoluzzi, A. J. (2000) Magneto-structural correlation for binuclear octahedral vanadium(IV)-oxo complexes. Synthesis, structure and magnetic properties of a VIVO<sub>2</sub><sup>+</sup> complex with a new ligand derived from glycine, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 0, 1573-1577.
- 41 Das, R.; Nanda, K. K.; Mukherjee, A. K.; Mukherjee, M.; Helliwell, M.; Nag, K. (1993) Macrocyclic oxovanadium(IV) complexes: structure, magnetochemistry and electrochemistry, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 0, 2241-2246.
- 42 Khan, M. I.; Chang, Y.-D.; Chen, Q.; Salta, J.; Lee, Y.-S.; O'connor, C. J.; Zubieta, J. (1994) Synthesis and Characterization of Binuclear Oxo-Vanadium Complexes of Carbon Oxoanion Ligands. Crystal Structures of the Binuclear Vanadium(IV) Complex (NH<sub>4</sub>)[V<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OH)(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>].cnddot.H<sub>2</sub>O, of the Mixed-Valence Vanadium(V)/Vanadium(IV)-Squarate Species [(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N][V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>].cnddot.3H<sub>2</sub>O and [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[V<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].cnddot.6H<sub>2</sub>O, and of the Binuclear Vanadium(IV)-Oxalate Species [V<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)<sub>4</sub>].cnddot.2Ph<sub>4</sub>PCl, *Inorganic Chemistry* 33, 6340-6350.
- 43 Neves, A.; Wieghardt, K.; Nuber, B.; Weiss, J. (1988) Synthesis, magnetism and crystal structure of [V<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>(tpen)]I<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O; a binuclear complex containing the syn-{VO(μ-OH)<sub>2</sub>VO}<sub>2</sub><sup>+</sup> core (tpen = tetrakis(2-pyridylmethyl)ethylenediamine), *Inorganica Chimica Acta* 150, 183-187.
- 44 Plass, W. (1996) Magneto-structural correlations in dinuclear d(1)-d(1) complexes: Structure and magnetochemistry of two ferromagnetically coupled vanadium(IV) dimers, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* 35, 627-631.

- 45 Rodríguez-Forteza, A.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Ruiz, E. (2004) A Theoretical Study of the Exchange Coupling in Hydroxo- and Alkoxo-Bridged Dinuclear Oxovanadium(IV) Compounds, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, 143-153.
- 46 Sun, Y.; Melchior, M.; Summers, D. A.; Thompson, R. C.; Rettig, S. J.; Orvig, C. (1998)  $[(\mu\text{-OCH}_3)\text{VO}(\text{ma})]_2$ , a Strongly Antiferromagnetic Oxovanadium(IV) Dimer, *Inorganic Chemistry* 37, 3119-3121.
- 47 Carlin, R. L. (1986) *Magnetochemistry*, ed., Springer-Verlag.
- 48 Deeth, R. J. (1991) Electronic-structures and d-d spectra of vanadium(IV) and  $\text{VO}_2^+$  complexes - discrete variational X-alpha calculations, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* 1467-1477.
- 49 Wood, J. S.; Greene, P. T. (1969) Ligand field theory for pentacoordinate molecules. 2. A crystal field-spin-orbit coupling treatment of d1, d3, d6 and d8 configurations in trigonal-bipyramidal molecules and magnetic properties of E-ground terms, *Inorganic Chemistry* 8, 491-&.
- 50 Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Villain, J. (2006) *Molecular Nanomagnets*, 1 ed., Oxford University Press.
- 51 Sheldrick, G. (2015) Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallographica Section C* 71, 3-8.
- 52 Silverstein, R. M. (2006) *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, 7 ed., LTC.
- 53 Bader, R. F. W.; Keith, T. A. (1993) Properties of atoms in molecules: Magnetic susceptibilities, *The Journal of Chemical Physics* 99, 3683-3693.
- 54 Friedermann, G. R.; Nunes, G. G.; Soares, J. F. (2005) Magneto-V1: um programa para o cálculo de correções diamagnéticas e de momentos magnéticos efetivos, *Química Nova* 28, 340-344.
- 55 Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; Perrin, D. R. (1966) *Purification of laboratory chemicals*, 3rd ed., Butterworth-Heinemann.
- 56 Bochmann, M.; Wilkinson, G.; Young, G. B.; Hursthouse, M. B.; Malik, K. M. A. (1980) Preparation and properties of 1-adamantoxides, 2-adamantoxides, and 1-adamantylmethoxides of Ti, V, Nb, Nb, Cr, Cr, Mo, Mn, Fe, and Co. The crystal and molecular structure of tetrakis(1-adamantoxo)dimethylaminemolybdenum(IV), *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 0, 901-910.
- 57 Maurya, M. R.; Agarwal, S.; Abid, M.; Azam, A.; Bader, C.; Ebel, M.; Rehder, D. (2006) Synthesis, characterisation, reactivity and in vitro antiamoebic activity of hydrazone based oxovanadium(IV), oxovanadium(V) and [small micro]-bis(oxo)bis{oxovanadium(V)} complexes, *Dalton Transactions* 0, 937-947.
- 58 Mondal, S.; Rath, S. P.; Dutta, S.; Chakravorty, A. (1996) Chemistry of oxovanadium(V) alkoxides: synthesis and structure of mononuclear complexes

- incorporating ethane-1,2-diol, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 0, 99-103.
- 59 Prasad Rath, S.; Krishna Rajak, K.; Mondal, S.; Chakravorty, A. (1998) Synthesis and structure of vanadate esters of glycerol and propane-1,3-diol, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 0, 2097-2102.
  - 60 Rajak, K. K.; Mondal, S.; Rath, S. P. (2000) Synthesis, structure and properties of mononuclear oxovanadium(V) alkoxides incorporating chelated ethane-1,2-diol and propane-1,3-diol, *Polyhedron* 19, 931-936.
  - 61 Rath, S. P.; Mondal, S.; Chakravorty, A. (1997) Chemistry of hydrazonato oxovanadium(V) alkoxides derived from dihydric/monohydric alcohols, *Inorganica Chimica Acta* 263, 247-253.
  - 62 Budzichowski, T. A.; Chisholm, M. H.; Strieb, W. E. (1994) Direct observation of the conversion of a tertiary butoxide ligand to hydrido-oxo ligands with the liberation of isobutylene at a ditungsten center, *Journal of the American Chemical Society* 116, 389-390.
  - 63 Diéguez, H. R.; López, A.; Domingo, V.; Arteaga, J. F.; Dobado, J. A.; Herrador, M. M.; Quílez Del Moral, J. F.; Barrero, A. F. (2009) Weakening C–O Bonds: Ti(III), a New Reagent for Alcohol Deoxygenation and Carbonyl Coupling Olefination, *Journal of the American Chemical Society* 132, 254-259.
  - 64 Mayer, J. M. (1995) Not solely a spectator: Exploring the chemistry of the C • O bond in alkoxide and related ligands, *Polyhedron* 14, 3273-3292.
  - 65 Peters, J. C.; Johnson, A. R.; Odom, A. L.; Wanandi, P. W.; Davis, W. M.; Cummins, C. C. (1996) Assembly of Molybdenum/Titanium  $\mu$ -Oxo Complexes via Radical Alkoxide C–O Cleavage, *Journal of the American Chemical Society* 118, 10175-10188.
  - 66 Castro, S. L.; Cass, M. E.; Hollander, F. J.; Bartley, S. L. (1995) Oxo-Vanadium(IV) Dimer of 3-Hydroxy-3-methylglutarate: X-ray Crystal Structure, Solid State Magnetism, and Solution Spectroscopy, *Inorganic Chemistry* 34, 466-472.
  - 67 Bradley, D. C.; Mehrotra, R. C.; Gaur, D. P. (1978) *Metal Alkoxides*, ed., Academic Press: London.
  - 68 Mehrotra, R. C. (1990) Chemistry of alkoxide precursors, *Journal of Non-Crystalline Solids* 121, 1-6.
  - 69 Jolas, J. L.; Hoppe, S.; Whitmire, K. H. (1997) Oligomerization and Oxide Formation in Bismuth Aryloxides: Synthesis, Characterization, and Structures of  $[\text{NaBi}(\text{OC}_6\text{F}_5)_4(\text{THF})]^\infty$  and  $\text{Na}_4\text{Bi}_2(\mu_6\text{-O})(\text{OC}_6\text{F}_5)_8(\text{THF})_4$ , *Inorganic Chemistry* 36, 3335-3340.



- 70 Reis, D. M. Precursores homo- e heterometálicos para óxidos baseados em vanádio: preparação, caracterização, processamento e aplicações. 2008. Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná.
- 71 Baillie, S. E.; Blair, V. L.; Hevia, E.; Kennedy, A. R. (2011) A new polymeric alkyl/alkoxide magnesium–sodium inverse crown complex, *Acta Crystallographica Section C* 67, m249-m251.
- 72 Boyle, T. J.; Bradley, D. C.; Hampden-Smith, M. J.; Patel, A.; Ziller, J. W. (1995) Metrical Comparison and Alkali Metal NMR Spectroscopic Investigation of a Congener Set of Alkali Metalated Titanium(IV) Isopropoxides: X-ray Structures of  $[\text{NaTi}(\text{OCHMe}_2)_5]_{\text{infin}}$  and  $[\text{KTi}(\text{OCHMe}_2)_5]_{\text{infin}}$ , *Inorganic Chemistry* 34, 5893-5899.
- 73 Samuels, J. A.; Folting, K.; Huffman, J. C.; Caulton, K. G. (1995) Structure/Volatility Correlation of Sodium and Zirconium Fluoroalkoxides, *Chemistry of Materials* 7, 929-935.
- 74 Sheng, H.; Feng, Y.; Zhang, Y.; Shen, Q. (2010) Synthesis and Crystal Structure of Novel Biheterometal and Triheterometal Alkoxide Clusters – Highly Active Catalysts for the Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010, 5579-5586.
- 75 Bradley, D. C.; Mehrotra, R. C.; Rothwell, I. P.; Singh, A. (2001) 5 - *Metal Oxo-alkoxides*. em: Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals. Academic Press.
- 76 Nakamoto, K. (1996) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B*, 6th ed.,
- 77 Khan, M. I.; Chen, Q.; Goshorn, D. P.; Zubieta, J. (1993) Polyoxo alkoxide clusters of vanadium: structural characterization of the decavanadate core in the "fully reduced" vanadium(IV) species  $[\text{V}_{10}\text{O}_{16}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3\}_4]^{4-}$  and  $[\text{V}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2\{(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{OH}\}_4]^{2-}$  and in the mixed-valence clusters  $[\text{VIV}_8\text{VV}_2\text{O}_{16}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CR}\}_4]^{2-}$  (R =  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_3$ ), *Inorganic Chemistry* 32, 672-680.
- 78 Cornman, C. R.; Geiser-Bush, K. M.; Rowley, S. P.; Boyle, P. D. (1997) Structural and Electron Paramagnetic Resonance Studies of the Square Pyramidal to Trigonal Bipyramidal Distortion of Vanadyl Complexes Containing Sterically Crowded Schiff Base Ligands, *Inorganic Chemistry* 36, 6401-6408.
- 79 Bradley, D. C.; Mehrotra, R. C.; Rothwell, I. P.; Singh, A. (2001) 2 - *Homometallic Alkoxides*. em: Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals. Academic Press.
- 80 Belford, R. L.; Chasteen, N. D.; So, H.; Tapscott, R. E. (1969) Triplet state of vanadyl tartrate binuclear complexes and electron paramagnetic resonance spectra of the vanadyl .alpha.-hydroxycarboxylates, *Journal of the American Chemical Society* 91, 4675-4680.

- 81 Francavilla, J.; Chasteen, N. D. (1975) Hydroxide effects on the electron paramagnetic resonance spectrum of aqueous vanadyl(IV) ion, *Inorganic Chemistry* 14, 2860-2862.
- 82 Drago, R. S. (1992) *Physical methods for chemists*, ed., Saunders College Pub.
- 83 O'connor, C. J. (2007) *Magnetochemistry—Advances in Theory and Experimentation*. em: Progress in Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, Inc.
- 84 Bleaney, B.; Bowers, K. D. (1952) Anomalous Paramagnetism of Copper Acetate, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 214, 451-465.
- 85 Spectral Database for Organic Compounds. Disponível em <[http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)>. Acesso em 17/07/2012.
- 86 Kumagai, H.; Endo, M.; Kawata, S.; Kitagawa, S. (1996) A Mixed-Valence Tetranuclear Vanadium(IV, V) Complex,  $[V_4O_4(\mu-OEt)_2(\mu-O)_2(OEt)_4(phen)_2]$ , *Acta Crystallographica Section C* 52, 1943-1945.
- 87 Amoureux, J. P.; Bee, M.; Gors, C.; Warin, V.; Baert, F. (1979) 1-Adamantanol,  $C_{10}H_{16}O$ , *Crystal Structure Communications* 8, 449-454.
- 88 Campbell, R. F.; Freed, J. H. (1980) Slow-motional ESR spectra for vanadyl complexes and their model dependence, *The Journal of Physical Chemistry* 84, 2668-2680.

## 11. ANEXOS

### 11.1. Glossário de termos do magnetismo molecular

#### Anisotropia magnética:

Característica atribuída a diversas espécies químicas que apresentam propriedades magnéticas distintas nas diferentes orientações espaciais nas quais podem ser estudadas. A anisotropia magnética está sempre associada a uma assimetria das propriedades magnéticas de um sistema nos diferentes eixos cartesianos. Entretanto, sua fonte é comumente atribuída a grandezas físicas específicas, como por exemplo o desdobramento de campo zero (muito comum em íons como  $Mn^{III}$  spin alto em compostos de coordenação), ou sistemas nos quais observa-se contribuição do momento angular orbital para o momento magnético (como em íons  $Co^{II}$  ou  $Ln^{III}$ ).

#### Desdobramento de campo zero:

Fenômeno que se manifesta em espécies paramagnéticas que contêm mais de um elétron desemparelhado. O desdobramento de campo zero se manifesta, em sistemas magnéticos, pela quebra da degenerescência dos estados  $M_s$  na ausência de um campo magnético externo.

O desdobramento de campo zero possui duas fontes possíveis, que se complementam em sistemas moleculares: o momento angular orbital, que pode manifestar-se no estado fundamental ou através de interações entre um estado fundamental orbitalmente não degenerado e seus estados excitados; ou a interação dipolar entre elétrons desemparelhados.

O desdobramento de campo zero perturba a energia do sistema com base no Hamiltoniano abaixo:

$$\hat{\mathcal{H}}_{ZFS} = D \left( \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right) + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)$$

Neste Hamiltoniano, o termo D é definido como o termo do desdobramento de campo zero axial, ao passo de que E corresponde ao termo de desdobramento de



campo zero rômico. Os termos  $\mathbf{S}_{x,y,z}$ , por sua vez, correspondem às componentes individuais do operador de momento angular de spin  $\mathbf{S}$ .

### **Diamagnetos e paramagnetos:**

Sistemas diamagnéticos apresentam todos os seus elétrons emparelhados, levando a um valor para o número quântico do momento angular de *spin* total ( $S$ ) igual a zero. Estes sistemas apresentam a característica de serem repelidos por gradientes de campo magnético, sofrendo uma força e sendo deslocados para regiões nas quais a densidade de linhas de campo é menor. Diamagnetos são incapazes de reter qualquer magnetização.

Sistemas paramagnéticos são definidos como aqueles que possuem elétrons desemparelhados. Dessa forma, apresentam valores para o número quântico  $S$  diferentes de zero. Eles possuem a característica de serem atraídos por gradientes de campo magnético, sofrendo forças que os impelem para regiões que apresentam maior densidade de linhas de campo. Sistemas paramagnéticos podem ser magnetizados através da ação de campos magnéticos; alguns sistemas mais complexos (como ferromagnetos ou SMM) são ainda capazes de reter sua magnetização na ausência de um campo externo.

### **Efeito Zeeman:**

O efeito Zeeman é definido como a quebra de degenerescência dos diferentes estados  $M_S$  em um sistema paramagnético através da aplicação de um campo magnético. O efeito Zeeman é governado pelo Hamiltoniano de Zeeman:

$$\hat{\mathcal{H}}_{Zeeman} = -g\mu_B \hat{\mathbf{S}}_z \cdot \mathbf{B}$$

Nessa equação,  $g$  corresponde ao fator giromagnético do sistema,  $\mathbf{S}_z$  corresponde à componente  $z$  do operador de momento angular de spin,  $\mu_B$  é o magneton de Bohr e  $B$  a indução magnética (Faraday), ou seja, o campo magnético no interior do material.

### Ferromagnetos/Antiferromagnetos/Ferrimagnetos:

Estes sistemas apresentam estruturas estendidas, como por exemplo óxidos metálicos ou polímeros de coordenação contendo um grande número de elétrons desemparelhados, com interações entre os elétrons que se propagam nas três dimensões. Sistemas desta natureza que apresentem interações magnéticas (sejam elas de troca ou dipolares) entre seus elétrons podem apresentar fenômenos cooperativos, através dos quais a orientação de um único centro paramagnético pode levar a um efeito cascata que resulta em todos os centros se orientando da mesma forma. Estes efeitos podem ser registrados através de medidas calorimétricas, pois fenômenos de inversão de spin, magnetização ou desmagnetização são usualmente acompanhados de trocas de calor mensuráveis, da mesma forma que transições de fase entre diferentes estados físicos da matéria.

Ferromagnetos são sistemas que apresentam esse ordenamento a longa distância, no qual os momentos magnéticos se alinham de maneira paralela, abaixo da temperatura crítica (a chamada temperatura de Curie,  $T_C$ ). Antiferromagnetos se ordenam de modo que seus momentos magnéticos se encontram alinhados antiparalelamente, levando a momento magnético resultante nulo na extensão total do material. Ferrimagnetos, por fim, também se ordenam com seus momentos magnéticos alinhados antiparalelamente, porém entre centros paramagnéticos com diferentes valores do número quântico de momento angular de spin total. Dessa forma, apesar da orientação relativa dos spins individuais, a diferença na magnitude dos momentos angulares leva a um momento magnético resultante não nulo. A temperatura de ordenamento em ferrimagnetos e antiferromagnetos é chamada de temperatura de Néel ( $T_N$ ). Uma representação pictórica dos esquemas de ordenamento se encontra na Figura A-1.

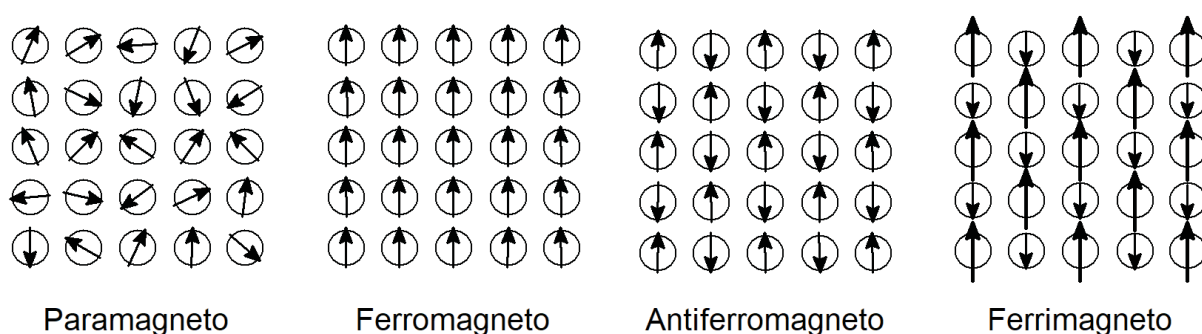


Figura A-1 – Representação de diferentes ordenamentos magnéticos em materiais.

**Histerese magnética:**

Histerese magnética é um fenômeno que se manifesta em materiais ferro- ou ferrimagnéticos, e também de magnetos de uma molécula. Ela é responsável pelo que se compreende como “memória magnética”, a propriedade que certas substâncias apresentam de reter magnetização mesmo na ausência de um campo externo. O comportamento da magnetização em um material que apresente essa propriedade se encontra representado na Figura A-2.

A curva de histerese é construída através de medidas de magnetização ( $M$ ) em função de intensidade de campo magnético aplicado ( $H$ ). Inicialmente, parte-se de do material completamente desmagnetizado. Com o aumento da intensidade do campo, a magnetização sobe até atingir um patamar máximo (magnetização de saturação,  $M_s$ ), no qual todos os centros paramagnéticos e domínios se encontram alinhados ao longo da direção do campo magnético. Após a saturação, permite-se que o campo aplicado chegue a zero, o que causa uma ligeira desmagnetização do material. Entretanto, observa-se que nem toda a magnetização se perde, definindo então a magnetização em campo zero como magnetização remanescente ou remanente ( $M_R$ ). A partir deste ponto, aplica-se um campo magnético crescente na direção oposta à qual foi aplicada inicialmente, e isso resulta eventualmente na completa desmagnetização do material. A intensidade de campo necessária para se destruir completamente a magnetização remanescente de um material é chamada de campo coercivo ou coercividade ( $H_C$ ). Após esse ponto, pode-se continuar aumentando a intensidade do campo na direção oposta à inicial, até que o sistema atinja a magnetização de saturação ao longo deste novo sentido do campo, e atingir-se a magnetização remanescente no sentido oposto e coercividade para completar o anel de histerese.

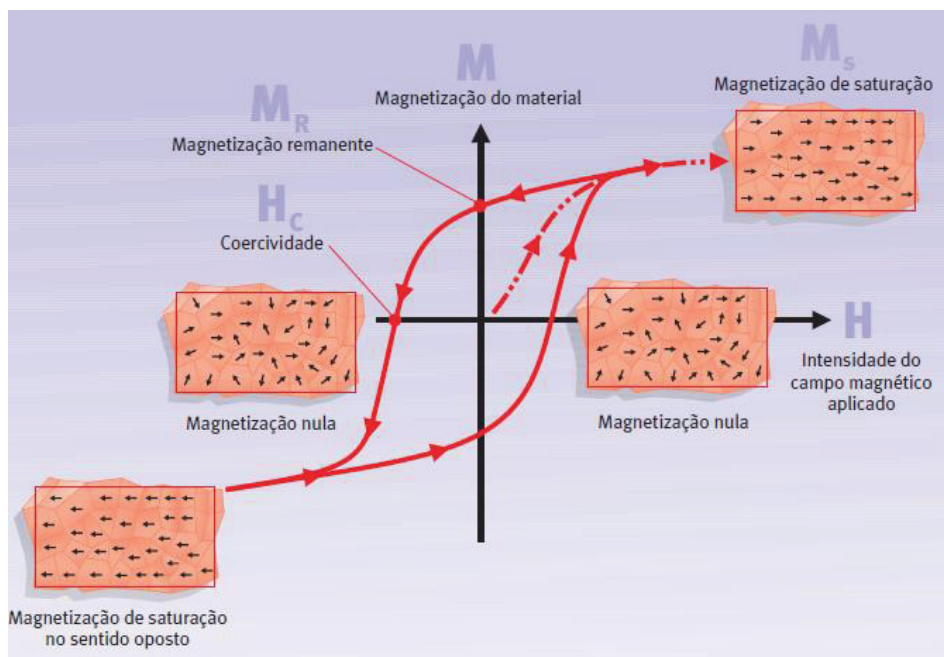


Figura A-2 – Representação de um anel de histerese hipotético (Knobel, M. Aplicações do magnetismo. Ciência Hoje, v. 36, n. 215, p. 18-26, 2005).

### Interação de troca:

A interação de troca se dá entre centros paramagnéticos ligados quimicamente através de ligantes em ponte que permitem a interação dos orbitais magnéticos.

A interação de troca define qual será o estado fundamental de spin da molécula como um todo, e a sua magnitude definirá a separação entre os níveis de energia gerados pelo acoplamento magnético entre os spins, de acordo com o Hamiltoniano de troca isotrópico de Heisenberg:

$$\hat{\mathcal{H}}_{troca} = -2J\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2$$

Neste Hamiltoniano,  $S_1$  e  $S_2$  correspondem aos operadores de momento angular de spin dos centros paramagnéticos e  $J$  é a constante de troca de Heisenberg (expressa em unidades de energia, número de onda ou temperatura para  $J/k_B$ ). Neste formato do Hamiltoniano, valores negativos de  $J$  correspondem a um acoplamento antiferromagnético entre os centros, nos quais os spins individuais se encontram em orientação relativa antiparalela; valores positivos desta constante correspondem a um acoplamento ferromagnético, no qual os spins se encontram orientados paralelamente entre si.

Uma representação pictórica de materiais estendidos que apresentam interações de troca ferro- e antiferromagnéticas se encontra na Figura A-1.

### **Magnetos de uma molécula (SMM):**

Os SMM são sistemas moleculares discretos que são capazes de apresentar memória magnética (histerese). Eles contrastam com magnetos “clássicos”, no sentido de que estes últimos apresentam histerese magnética, fruto de interações cooperativas em uma rede estendida tridimensional de centros paramagnéticos. Os SMM são capazes de reter magnetização, mas a origem deste fenômeno se encontra nas propriedades de uma única molécula isolada, não da cooperação de inúmeros centros paramagnéticos interagentes.

Além de se tratarem de moléculas individuais capazes de reter informação magnética, os SMM são peculiares por possibilitarem a observação empírica de fenômenos tipicamente mecânico-quânticos, como o tunelamento quântico da magnetização.

Estes sistemas usualmente apresentam elevados valores do número quântico de momento angular de *spin*, associados a expressiva anisotropia magnética. A combinação destes dois parâmetros permite que os SMM apresentem memória magnética (como expressa em curvas de histerese magnética – com magnetização remanescente e campos coercivos não nulos).

### **Paramagneto normal/Paramagneto de Curie:**

O paramagnetismo define-se como a propriedade de substâncias de serem atraídas por campos magnéticos externos. Tais substâncias se magnetizam quando imersos em um campo magnético, mas sofrem rápida desmagnetização em campo zero. Sistemas podem ser classificados como paramagnetos normais ou de Curie quando não apresentam interações significativas entre os elétrons desemparelhados, como interações de troca, contribuição orbital para a susceptibilidade ou anisotropia magnética.

O comportamento magnético de paramagnetos normais são muito bem descritos pela Lei de Curie, definida pela seguinte equação (em unidades do sistema cgs):

$$C = \chi T = \frac{\mu_B^2}{3k_B} N g^2 S(S + 1)$$

Nesta equação,  $\mu_B$  é o magneton de Bohr,  $k_B$  a constante de Boltzmann,  $N$  a constante de Avogadro,  $g$  o fator giromagnético e  $S$  o valor do número quântico do momento angular de spin do sistema.

## 11.2 Dados cristalográficos completos para $[V_2(\mu\text{-OCy})_2(\text{OCy})_6]$ (produto 2-V)

Table 1 - Crystal data and structure refinement for  $[V_2(\mu\text{-OCy})_2(\text{OCy})_6]$ 

Identification code	c2c
Empirical formula	$C_{48}H_{88}O_8V_2$
Formula weight	895.06 g mol <sup>-1</sup>
Temperature	139(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	$a = 12.6317(9)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 17.4642(9)$ Å $\beta = 92.655(4)^\circ$ $c = 21.9583(14)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	4838.9(5) Å <sup>3</sup>
Z	4
Calculated density	1.229 Mg m <sup>-3</sup>
Absorption coefficient	0.435 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1944
Crystal size	0.436 x 0.362 x 0.344 mm
Theta range for data collection	1.99 to 28.05°
Limiting indices	$-16 \leq h \leq 16$ , $-23 \leq k \leq 23$ , $-28 \leq l \leq 28$
Reflections collected	41510
Unique reflections	5859 [R(int) = 0.0226]
Completeness to theta = 28.05	99.6 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.9653 and 0.9451
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data/restraints/parameters	5859 / 0 / 262
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.921
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0318, wR2 = 0.0957
R indices (all data)	R1 = 0.0367, wR2 = 0.1047
Largest diff. peak and hole	0.532 and -0.576 e.Å <sup>-3</sup>

H atoms set on calculated positions

Data collection Kappa X8 ApexII CCD, Program package SHELXS-97, Abs correction on X-PREP software

Refinement carried out on SHELXL-97 software, drawing made using Mercury 3.1

Table 2 - Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for c2c.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$  tensor

	x	y	z	U(eq)
V(1)	2197(1)	2019(1)	583(1)	14(1)
O(4)	850(1)	2247(1)	700(1)	21(1)
O(2)	2648(1)	1981(1)	1382(1)	18(1)
O(3)	3102(1)	2833(1)	366(1)	15(1)
O(1)	2614(1)	1055(1)	474(1)	21(1)
C(18)	3815(1)	3522(1)	1278(1)	19(1)
C(6)	3556(1)	18(1)	45(1)	20(1)
C(13)	4049(1)	3129(1)	677(1)	16(1)

C(24)	-705(1)	2392(1)	1279(1)	22(1)
C(23)	-1206(1)	2843(1)	1787(1)	25(1)
C(8)	1604(1)	1063(1)	1947(1)	26(1)
C(1)	2523(1)	466(1)	33(1)	17(1)
C(17)	4834(1)	3861(1)	1567(1)	24(1)
C(7)	2694(1)	1319(1)	1758(1)	19(1)
C(12)	3424(1)	1474(1)	2314(1)	24(1)
C(2)	1596(1)	-56(1)	157(1)	24(1)
C(11)	3529(1)	764(1)	2719(1)	30(1)
C(5)	3491(1)	-624(1)	-427(1)	26(1)
C(22)	-1197(1)	3699(1)	1660(1)	28(1)
C(15)	5893(1)	2825(1)	1086(1)	28(1)
C(3)	1518(1)	-701(1)	-314(1)	29(1)
C(9)	1704(1)	346(1)	2347(1)	34(1)
C(16)	5669(1)	3241(1)	1678(1)	27(1)
C(20)	418(1)	3523(1)	1043(1)	23(1)
C(10)	2447(2)	483(1)	2905(1)	35(1)
C(19)	414(1)	2670(1)	1186(1)	17(1)
C(4)	2558(1)	-1149(1)	-324(1)	31(1)
C(21)	-78(1)	3981(1)	1549(1)	28(1)
C(14)	4876(1)	2502(1)	775(1)	20(1)

Table 3 - Bond lengths (Å) for c2c

V(1)-O(4)	1.7780(11)	V(1)-O(1)	1.7841(10)
V(1)-O(2)	1.8191(11)	V(1)-O(3)	1.8994(10)
V(1)-O(3)#1	2.1169(10)	O(4)-C(19)	1.4288(17)
O(2)-C(7)	1.4210(16)	O(3)-C(13)	1.4455(16)
O(3)-V(1)#1	2.1169(10)	O(1)-C(1)	1.4143(16)
C(18)-C(17)	1.528(2)	C(18)-C(13)	1.5272(19)
C(18)-H(18A)	0.9700	C(18)-H(18B)	0.9700
C(6)-C(1)	1.5209(19)	C(6)-C(5)	1.527(2)
C(6)-H(6A)	0.9700	C(6)-H(6B)	0.9700
C(13)-C(14)	1.5221(19)	C(13)-H(13)	0.9800
C(24)-C(19)	1.517(2)	C(24)-C(23)	1.527(2)
C(24)-H(24A)	0.9700	C(24)-H(24B)	0.9700
C(23)-C(22)	1.521(2)	C(23)-H(23A)	0.9700
C(23)-H(23B)	0.9700	C(8)-C(7)	1.523(2)
C(8)-C(9)	1.531(2)	C(8)-H(8A)	0.9700
C(8)-H(8B)	0.9700	C(1)-C(2)	1.519(2)
C(1)-H(1)	0.9800	C(17)-C(16)	1.525(2)
C(17)-H(17A)	0.9700	C(17)-H(17B)	0.9700
C(7)-C(12)	1.519(2)	C(7)-H(7)	0.9800
C(12)-C(11)	1.528(2)	C(12)-H(12A)	0.9700
C(12)-H(12B)	0.9700	C(2)-C(3)	1.529(2)
C(2)-H(2A)	0.9700	C(2)-H(2B)	0.9700
C(11)-C(10)	1.525(2)	C(11)-H(11A)	0.9700
C(11)-H(11B)	0.9700	C(5)-C(4)	1.518(2)
C(5)-H(5A)	0.9700	C(5)-H(5B)	0.9700
C(22)-C(21)	1.527(2)	C(22)-H(22A)	0.9700
C(22)-H(22B)	0.9700	C(15)-C(16)	1.527(2)
C(15)-C(14)	1.533(2)	C(15)-H(15A)	0.9700
C(15)-H(15B)	0.9700	C(3)-C(4)	1.530(2)
C(3)-H(3A)	0.9700	C(3)-H(3B)	0.9700
C(9)-C(10)	1.527(3)	C(9)-H(9A)	0.9700
C(9)-H(9B)	0.9700	C(16)-H(16A)	0.9700
C(16)-H(16B)	0.9700	C(20)-C(19)	1.523(2)
C(20)-C(21)	1.527(2)	C(20)-H(20A)	0.9700
C(20)-H(20B)	0.9700	C(10)-H(10A)	0.9700
C(10)-H(10B)	0.9700	C(19)-H(19)	0.9800
C(4)-H(4A)	0.9700	C(4)-H(4B)	0.9700
C(21)-H(21A)	0.9700	C(21)-H(21B)	0.9700
C(14)-H(14A)	0.9700	C(14)-H(14B)	0.9700



Table 4 - Bond angles (°) for c2c

O(4)-V(1)-O(1)	121.41(5)	O(4)-V(1)-O(2)	97.39(5)
O(1)-V(1)-O(2)	90.78(5)	O(4)-V(1)-O(3)	117.35(5)
O(1)-V(1)-O(3)	119.25(5)	O(2)-V(1)-O(3)	95.97(4)
O(4)-V(1)-O(3)#1	89.22(4)	O(1)-V(1)-O(3)#1	91.32(4)
O(2)-V(1)-O(3)#1	170.71(4)	O(3)-V(1)-O(3)#1	75.13(4)
C(19)-O(4)-V(1)	128.87(9)	C(7)-O(2)-V(1)	126.36(9)
C(13)-O(3)-V(1)	130.06(8)	C(13)-O(3)-V(1)#1	121.84(8)
V(1)-O(3)-V(1)#1	104.87(4)	C(1)-O(1)-V(1)	139.73(9)
C(17)-C(18)-C(13)	109.93(12)	C(17)-C(18)-H(18A)4	109.7
C(13)-C(18)-H(18A)	109.7	C(17)-C(18)-H(18B)	109.7
C(13)-C(18)-H(18B)	109.7	H(18A)-C(18)-H(18B)	108.2
C(1)-C(6)-C(5)	110.30(12)	C(1)-C(6)-H(6A)	109.6
C(5)-C(6)-H(6A)	109.6	C(1)-C(6)-H(6B)	109.6
C(5)-C(6)-H(6B)	109.6	H(6A)-C(6)-H(6B)	108.1
O(3)-C(13)-C(14)	110.96(11)	O(3)-C(13)-C(18)	112.29(11)
C(14)-C(13)-C(18)	111.08(11)	O(3)-C(13)-H(13)	107.4
C(14)-C(13)-H(13)	107.4	C(18)-C(13)-H(13)	107.4
C(19)-C(24)-C(23)	110.72(12)	C(19)-C(24)-H(24A)	109.5
C(23)-C(24)-H(24A)	109.5	C(19)-C(24)-H(24B)	109.5
C(23)-C(24)-H(24B)	109.5	H(24A)-C(24)-H(24B)	108.1
C(22)-C(23)-C(24)	111.51(13)	C(22)-C(23)-H(23A)	109.3
C(24)-C(23)-H(23A)	109.3	C(22)-C(23)-H(23B)	109.3
C(24)-C(23)-H(23B)	109.3	H(23A)-C(23)-H(23B)	108.0
C(7)-C(8)-C(9)	110.12(13)	C(7)-C(8)-H(8A)	109.6
C(9)-C(8)-H(8A)	109.6	C(7)-C(8)-H(8B)	109.6
C(9)-C(8)-H(8B)	109.6	H(8A)-C(8)-H(8B)	108.2
O(1)-C(1)-C(2)	110.60(12)	O(1)-C(1)-C(6)	108.65(11)
C(2)-C(1)-C(6)	110.87(12)	O(1)-C(1)-H(1)	108.9
C(2)-C(1)-H(1)	108.9	C(6)-C(1)-H(1)	108.9
C(16)-C(17)-C(18)	110.70(12)	C(16)-C(17)-H(17A)	109.5
C(18)-C(17)-H(17A)	109.5	C(16)-C(17)-H(17B)	109.5
C(18)-C(17)-H(17B)	109.5	H(17A)-C(17)-H(17B)	108.1
O(2)-C(7)-C(12)	109.22(11)	O(2)-C(7)-C(8)	112.60(12)
C(12)-C(7)-C(8)	110.87(13)	O(2)-C(7)-H(7)	108.0
C(12)-C(7)-H(7)	108.0	C(8)-C(7)-H(7)	108.0
C(7)-C(12)-C(11)	110.87(13)	C(7)-C(12)-H(12A)	109.5
C(11)-C(12)-H(12A)	109.5	C(7)-C(12)-H(12B)	109.5
C(11)-C(12)-H(12B)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12B)	108.1
C(1)-C(2)-C(3)	110.28(13)	C(1)-C(2)-H(2A)	109.6
C(3)-C(2)-H(2A)	109.6	C(1)-C(2)-H(2B)	109.6
C(3)-C(2)-H(2B)	109.6	H(2A)-C(2)-H(2B)	108.1
C(10)-C(11)-C(12)	111.19(14)	C(10)-C(11)-H(11A)	109.4
C(12)-C(11)-H(11A)	109.4	C(10)-C(11)-H(11B)	109.4
C(12)-C(11)-H(11B)	109.4	H(11A)-C(11)-H(11B)	108.0
C(4)-C(5)-C(6)	111.07(13)	C(4)-C(5)-H(5A)	109.4
C(6)-C(5)-H(5A)	109.4	C(4)-C(5)-H(5B)	109.4
C(6)-C(5)-H(5B)	109.4	H(5A)-C(5)-H(5B)	108.0
C(23)-C(22)-C(21)	111.18(13)	C(23)-C(22)-H(22A)	109.4
C(21)-C(22)-H(22A)	109.4	C(23)-C(22)-H(22B)	109.4
C(21)-C(22)-H(22B)	109.4	H(22A)-C(22)-H(22B)	108.0
C(16)-C(15)-C(14)	111.64(13)	C(16)-C(15)-H(15A)	109.3
C(14)-C(15)-H(15A)	109.3	C(16)-C(15)-H(15B)	109.3
C(14)-C(15)-H(15B)	109.3	H(15A)-C(15)-H(15B)	108.0
C(4)-C(3)-C(2)	110.96(13)	C(4)-C(3)-H(3A)	109.4
C(2)-C(3)-H(3A)	109.4	C(4)-C(3)-H(3B)	109.4
C(2)-C(3)-H(3B)	109.4	H(3A)-C(3)-H(3B)	108.0
C(10)-C(9)-C(8)	111.29(14)	C(10)-C(9)-H(9A)	109.4
C(8)-C(9)-H(9A)	109.4	C(10)-C(9)-H(9B)	109.4
C(8)-C(9)-H(9B)	109.4	H(9A)-C(9)-H(9B)	108.0
C(17)-C(16)-C(15)	110.93(13)	C(17)-C(16)-H(16A)	109.5
C(15)-C(16)-H(16A)	109.5	C(17)-C(16)-H(16B)	109.5
C(15)-C(16)-H(16B)	109.5	H(16A)-C(16)-H(16B)	108.0
C(19)-C(20)-C(21)	110.93(12)	C(19)-C(20)-H(20A)	109.5
C(21)-C(20)-H(20A)	109.5	C(19)-C(20)-H(20B)	109.5
C(21)-C(20)-H(20B)	109.5	H(20A)-C(20)-H(20B)	108.0
C(11)-C(10)-C(9)	111.17(14)	C(11)-C(10)-H(10A)	109.4

C(9)-C(10)-H(10A)	109.4	C(11)-C(10)-H(10B)	109.4
C(9)-C(10)-H(10B)	109.4	H(10A)-C(10)-H(10B)	108.0
O(4)-C(19)-C(24)	109.18(11)	O(4)-C(19)-C(20)	110.29(12)
C(24)-C(19)-C(20)	110.67(12)	O(4)-C(19)-H(19)	108.9
C(24)-C(19)-H(19)	108.9	C(20)-C(19)-H(19)	108.9
C(5)-C(4)-C(3)	111.51(14)	C(5)-C(4)-H(4A)	109.3
C(3)-C(4)-H(4A)	109.3	C(5)-C(4)-H(4B)	109.3
C(3)-C(4)-H(4B)	109.3	H(4A)-C(4)-H(4B)	108.0
C(20)-C(21)-C(22)	111.22(13)	C(20)-C(21)-H(21A)	109.4
C(22)-C(21)-H(21A)	109.4	C(20)-C(21)-H(21B)	109.4
C(22)-C(21)-H(21B)	109.4	H(21A)-C(21)-H(21B)	108.0
C(13)-C(14)-C(15)	110.76(12)	C(13)-C(14)-H(14A)	109.5
C(15)-C(14)-H(14A)	109.5	C(13)-C(14)-H(14B)	109.5
C(15)-C(14)-H(14B)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	108.1

Table 5 - Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for c2c. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
V(1)	16(1)	13(1)	12(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
O(4)	19(1)	29(1)	16(1)	-4(1)	0(1)	3(1)
O(2)	22(1)	17(1)	16(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)
O(3)	17(1)	15(1)	13(1)	-2(1)	-2(1)	-1(1)
O(1)	30(1)	15(1)	19(1)	-3(1)	-2(1)	3(1)
C(18)	21(1)	18(1)	16(1)	-4(1)	-3(1)	3(1)
C(6)	19(1)	18(1)	23(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
C(13)	16(1)	16(1)	15(1)	-2(1)	-2(1)	-1(1)
C(24)	20(1)	21(1)	25(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
C(23)	20(1)	32(1)	24(1)	1(1)	5(1)	0(1)
C(8)	23(1)	25(1)	29(1)	7(1)	-3(1)	-4(1)
C(1)	21(1)	14(1)	16(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
C(17)	29(1)	22(1)	21(1)	-6(1)	-7(1)	-1(1)
C(7)	22(1)	18(1)	16(1)	2(1)	-1(1)	0(1)
C(12)	26(1)	26(1)	19(1)	4(1)	-4(1)	-4(1)
C(2)	21(1)	21(1)	30(1)	-5(1)	4(1)	0(1)
C(11)	33(1)	34(1)	23(1)	10(1)	-6(1)	-1(1)
C(5)	24(1)	26(1)	29(1)	8(1)	2(1)	4(1)
C(22)	27(1)	28(1)	28(1)	-3(1)	2(1)	8(1)
C(15)	19(1)	37(1)	27(1)	-6(1)	-2(1)	4(1)
C(3)	22(1)	25(1)	39(1)	-10(1)	0(1)	-5(1)
C(9)	31(1)	30(1)	40(1)	14(1)	-2(1)	-8(1)
C(16)	22(1)	32(1)	25(1)	-6(1)	-8(1)	2(1)
C(20)	24(1)	22(1)	24(1)	3(1)	3(1)	-2(1)
C(10)	40(1)	37(1)	26(1)	14(1)	2(1)	-4(1)
C(19)	18(1)	21(1)	14(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
C(4)	30(1)	21(1)	43(1)	-12(1)	1(1)	0(1)
C(21)	32(1)	20(1)	30(1)	-4(1)	0(1)	1(1)
C(14)	19(1)	22(1)	18(1)	-5(1)	-1(1)	4(1)

Table 6 - Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for c2c

	x	y	z	U(eq)
H(18A)	3297	3925	1203	22
H(18B)	3521	3153	1554	22
H(6A)	3696	-198	448	24
H(6B)	4136	359	-42	24
H(13)	4348	3517	412	19
H(24A)	-689	1852	1384	26
H(24B)	-1130	2451	903	26
H(23A)	-1931	2673	1825	30
H(23B)	-820	2741	2171	30
H(8A)	1156	954	1587	31
H(8B)	1275	1471	2171	31
H(1)	2404	698	-371	20
H(17A)	5104	4251	1300	29
H(17B)	4682	4103	1951	29

H(7)	3002	902	1526	22
H(12A)	3143	1895	2546	28
H(12B)	4117	1623	2184	28
H(2A)	944	238	139	29
H(2B)	1690	-272	563	29
H(11A)	3879	361	2501	36
H(11B)	3965	885	3082	36
H(5A)	3416	-405	-833	31
H(5B)	4142	-920	-402	31
H(22A)	-1470	3971	2005	33
H(22B)	-1657	3809	1305	33
H(15A)	6386	2409	1173	33
H(15B)	6222	3177	810	33
H(3A)	948	-1046	-217	35
H(3B)	1354	-486	-715	35
H(9A)	1010	202	2479	41
H(9B)	1974	-73	2109	41
H(16A)	5423	2875	1972	32
H(16B)	6318	3470	1845	32
H(20A)	24	3615	660	28
H(20B)	1141	3694	999	28
H(10A)	2137	861	3167	41
H(10B)	2533	11	3133	41
H(19)	849	2579	1561	21
H(4A)	2676	-1416	61	37
H(4B)	2506	-1529	-646	37
H(21A)	-104	4518	1437	33
H(21B)	359	3933	1922	33
H(14A)	5037	2280	385	24
H(14B)	4595	2101	1027	24

---

## 11.2. Dados cristalográficos complementares para [V<sub>5</sub>O<sub>5</sub>(μ-OCH<sub>2</sub>Cy)<sub>10</sub>] (produto 3-V2)

Table 7 - Crystal data and structure refinement for [V<sub>5</sub>O<sub>5</sub>(μ-OCH<sub>2</sub>Cy)<sub>10</sub>]

Identification code	I
Empirical formula	C <sub>70</sub> H <sub>130</sub> O <sub>15</sub> V <sub>5</sub>
Formula weight	1466.44 g mol <sup>-1</sup>
Temperature	150 K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P $\bar{1}$
Unit cell dimensions	a = 12.1015(1) Å      α = 86.139(1)°
	b = 35.8825(4) Å      β = 89.814(1)°
	c = 36.2749(4) Å      γ = 88.461(1)°
Volume	15710.3(3) Å <sup>3</sup>
Z	8
Calculated density	1.24 Mg m <sup>-3</sup>
Absorption coefficient	5.27 mm <sup>-1</sup>
F(000)	6280
Crystal size	0.16 x 0.14 x 0.1 mm
Theta range for data collection	2.5 to 70.8°
Limiting indices	-14 ≤ h ≤ 14, -44 ≤ k ≤ 43, -44 ≤ l ≤ 44
Reflections collected	311534
Unique reflections	58610 [R(int) = 0.037]
Absorption correction	Multi-scan (SADABS; Bruker, 2009)
Max. and min. transmission	0.636 and 0.753
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data/restraints/parameters	58610 / 223 / 3350
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0318, wR2 = 0.0957
Largest diff. peak and hole	1.31 and -1.06 e.Å <sup>-3</sup>

Data collection on Bruker APEXII CCD area-detector diffractometer

Primary atom site location: structure-invariant direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier map

Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites

H-atom parameters constrained

Table 8 - Bond lengths (Å)\*

V1A—O1A	1.5923(16)	V1A—O3A	1.9702(16)
V1A—O14A	1.9743(15)	V1A—O15A	1.9950(15)
V1A—O2A	2.0003(15)	V1A—V5A	3.1077(5)
V1A—V2A	3.1293(5)	V2A—O4A	1.5882(16)
V2A—O5A	1.9716(15)	V2A—O3A	1.9854(15)
V2A—O6A	1.9927(16)	V2A—O2A	2.0051(16)
V2A—V3A	3.1099(5)	V3A—O7A	1.5873(16)
V3A—O9A	1.9790(16)	V3A—O6A	1.9875(15)
V3A—O8A	1.9897(16)	V3A—O5A	1.9922(16)

V3A—V4A	3.1184(5)	V4A—O10A	1.5895(16)
V4A—O12A	1.9720(16)	V4A—O8A	1.9734(16)
V4A—O9A	2.0003(16)	V4A—O11A	2.0092(16)
V4A—V5A	3.1067(5)	V5A—O13A	1.5908(16)
V5A—O12A	1.9555(16)	V5A—O14A	1.9803(15)
V5A—O11A	1.9971(15)	V5A—O15A	2.0007(15)

\* Por razões de espaço, apresentam-se apenas distâncias de ligação de uma molécula

Table 9 – Bond angles (°)\*

O1A-V1A-O2A	102.29(7)	O1A-V1A-O3A	119.42(8)
O1A-V1A-O14A	117.05(8)	O1A-V1A-O15A	104.58(7)
O2A-V1A-O3A	74.60(6)	O2A-V1A-O14A	92.47(6)
O2A-V1A-O15A	153.12(6)	O3A-V1A-O14A	123.51(6)
O3A-V1A-O15A	92.48(6)	O14A-V1A-O15A	74.89(6)
O2A-V2A-O3A	74.18(6)	O2A-V2A-O4A	108.32(7)
O2A-V2A-O5A	92.06(6)	O2A-V2A-O6A	147.67(6)
O3A-V2A-O4A	114.72(7)	O3A-V2A-O5A	130.47(6)
O3A-V2A-O6A	92.33(6)	O4A-V2A-O5A	114.78(7)
O4A-V2A-O6A	104.00(7)	O5A-V2A-O6A	74.31(6)
O5A-V3A-O6A	73.98(6)	O5A-V3A-O7A	109.80(8)
O5A-V3A-O8A	93.25(6)	O5A-V3A-O9A	139.83(6)
O6A-V3A-O7A	111.26(8)	O6A-V3A-O8A	138.81(6)
O6A-V3A-O9A	90.51(6)	O7A-V3A-O8A	109.92(8)
O7A-V3A-O9A	110.36(8)	O8A-V3A-O9A	74.19(6)
O8A-V4A-O9A	74.08(6)	O8A-V4A-O10A	116.42(7)
O8A-V4A-O11A	91.58(6)	O8A-V4A-O12A	129.48(6)
O9A-V4A-O10A	105.14(7)	O9A-V4A-O11A	148.37(6)
O9A-V4A-O12A	92.72(6)	O10A-V4A-O11A	106.49(7)
O10A-V4A-O12A	114.10(7)	O11A-V4A-O12A	74.60(6)
O11A-V5A-O12A	75.24(6)	O11A-V5A-O13A	102.95(8)
O11A-V5A-O14A	92.41(6)	O11A-V5A-O15A	153.20(6)
O12A-V5A-O13A	116.50(8)	O12A-V5A-O14A	122.89(6)
O12A-V5A-O15A	91.99(6)	O13A-V5A-O14A	120.60(8)
O13A-V5A-O15A	103.83(8)	O14A-V5A-O15A	74.63(6)
V1A-O2A-V2A	102.75(7)	V1A-O2A-C1A	121.9(1)
V2A-O2A-C1A	130.5(1)	V1A-O3A-V2A	104.58(7)
V1A-O3A-C8A	125.5(1)	V2A-O3A-C8A	129.0(1)
V2A-O5A-V3A	103.36(7)	V2A-O5A-C15A	127.5(1)
V3A-O5A-C15A	128.8(1)	V2A-O6A-V3A	102.77(7)
V2A-O6A-C22A	124.7(1)	V3A-O6A-C22A	130.7(1)
V3A-O8A-V4A	103.79(7)	V3A-O8A-C29A	131.5(1)
V4A-O8A-C29A	124.0(1)	V3A-O9A-V4A	103.19(7)
V3A-O9A-C36A	123.4(1)	V4A-O9A-C36A	132.6(1)
V4A-O11A-V5A	101.69(7)	V4A-O11A-C43A	132.0(1)
V5A-O11A-C43A	122.9(1)	V4A-O12A-V5A	104.56(7)
V4A-O12A-C50A	127.1(1)	V5A-O12A-C50A	128.3(1)
V1A-O14A-V5A	103.60(7)	V1A-O14A-C57A	126.6(1)
V5A-O14A-C57A	128.5(1)	V1A-O15A-V5A	102.11(7)
V1A-O15A-C64A	130.2(1)	V5A-O15A-C64A	124.6(1)

\* Por razões de espaço, somente os ângulos de uma molécula são representados.